

THÈSES

présentées

A LA FACULTE DES SCIENCES
DE L'UNIVERSITE DE NANCY

pour obtenir

LE GRADE DE DOCTEUR ES SCIENCES PHYSIQUES

par

Jean FLÉCHON

Agrégé des Sciences Physiques

Première Thèse

Contribution à l'étude des dépôts chimiques de nickel
Dépôts sur verre par réduction à l'hypophosphite de sodium

Deuxième Thèse

Proposition donnée par la Faculté

Moments dipolaires en solution

Soutenues le 31 Mars 1960 devant la Commission d'Examen :

MM. R. CHEVALLIER	Président
J. BARRIOL	Examineur
R. FAIVRE	Examineur
J. AUBRY	Examineur

1960

UNIVERSITE DE NANCY - FACULTE DES SCIENCES

Doyen : M. URION.

Assesseur : M. ECHEVIN.

Doyens honoraires : MM. CORNUBERT, DELSARTE.

Professeurs honoraires : MM. DARMOIS, GUTTON, CROZE, RAYBAUD, FALLOT, LAFFITTE, LERAY, DONZELOT, JOLY, LAPORTE, EICHHORN, CAPELLE, GODEMENT, DUBREUIL, L. SCHWARTZ, DIEUDONNE, de MALLEMANN, LONGCHAMBON, LETORT, DODE, GAUTHIER, GOUDET, OLMER, CORNUBERT, CHAPELLE.

Maître de conférences honoraires : MM. RAUX, LIENHART.

PROFESSEURS

MM. CHEVALLIER	Physique.
URION	Chimie biologique.
DELSARTE	Analyse supérieure.
REMY	Zoologie.
ROUBAULT	Géologie.
VEILLET	Biologie animale.
ECHEVIN	Botanique.
WAHL	Chimie org. ind.
BARRIOL	Chimie théorique.
BIZETTE	Physique.
GUILLIEN	Electronique.
GIBERT	Chimie physique.
HERVE	Calcul dif. et int.
LEGRAS	Mécanique rationnelle.
DAVID	Chimie organique.
BOLFA	Minéralogie.
NICLAUSE	Chimie.
FAIVRE	Physique appliquée.
AUBRY	Chimie minérale.
COMOLET	Mécanique physique.
DUVAL	Chimie.
COPPENS	Radiogéologie.
FRUHLING	Physique.
LIONS	M. M. P.
SUHNER	Physique expérim.
HILLY	Géologie.
LE GOFF	Génie chimique.
CHAPON	Chimie biologique.
HEROLD	Chimie industrielle.
SCHWARTZ	Exploitation minière.
MALAPRADE	Chimie.

MAITRES DE CONFERENCES

MM. WERNER	Botanique.
GAYET	Physiologie.
MANGENOT	Phytopathologie.
GARNIER	Agronomie.
BRUHAT	Math. générales.
SADRAN	Géologie.
HADNI	Physique.
Mme ROIZEN	Physique.
MM. REGNIER	Physico-chimie.
KERN	Minéralogie.
WEPPE	Minéralogie appliquée.
LERMUSIAUX	Physique.
BERNARD	Géologie.
ARAGNOL	Mathématiques (prop.).
BONVALET	Mécanique appliquée.
BASTICK	Chimie.
RENARD	Phys. théor. et Nucl.
CONDE	Zoologie.
GOSSE	Génie chimique.
CHAMPIER	Physique.
GAY	Chimie biol.

Secrétaire : M. LAPOINTE.

A la mémoire de mes parents.

*A ma famille,
témoignage d'affection.*

*A mes Maîtres, Messieurs les Professeurs R. Chevallier et J. Aubry,
Respectueuse gratitude.*



Digitized by the Internet Archive
in 2026

AVANT-PROPOS

Ce travail a été essentiellement effectué aux laboratoires de chimie minérale et d'études magnétiques de la faculté des Sciences de Nancy sous la conduite de MM. les Professeurs Chevallier et Aubry.

Que nos maîtres veuillent bien accepter l'expression de toute notre reconnaissance. Malgré la maladie pesant durement sur ses activités, M. le Professeur Chevallier nous fit bénéficier de sa grande expérience des phénomènes magnétiques et nous permit l'emploi des appareils de mesure de son laboratoire sous la seule réserve, dans notre propre intérêt, qu'un autre professeur d'université acceptât de nous guider en collaboration avec lui-même.

Nous eûmes alors la joie de retrouver M. le Professeur Aubry qui nous avait déjà bénévolement aidé à notre retour de captivité.

Nous n'oublierons jamais cette ambiance de chaude sympathie où le maître toujours au fait des ultimes références au cours d'une conversation familière, formulait des hypothèses, découvrait des perspectives inattendues, nourrissait fidèlement le travail des jours, des semaines à venir. Présence précieuse, discrétion subtile qui vous laisse parfois l'illusion flatteuse d'avoir trouvé soi-même quelque chose.

M. le Professeur Faivre nous a largement ouvert les portes de son service de métallographie et de son bureau à l'Ecole des Mines de Nancy. Durant des mois nous fûmes accueilli et guidé par tout le personnel de recherche. Qu'avec MM. Bigot, Petit, Baumann, il reçoive notre gratitude.

Il y a treize ans M. le Professeur Barriol nous a aidé à préparer l'Agrégation, nous suivant jusqu'à l'oral pour nous prodiguer ses conseils. Nous avons travaillé sous sa direction. Il a bien voulu participer à notre Jury et nous donner notre second sujet. Nous lui renouvelons notre reconnaissance.

La bonhomie souriante de M. le Professeur Malaprade n'a d'égale que sa compétence et nous l'avons si souvent sollicité que nous lui devons un merci sincère.

Pour la minutie dans les mesures, la netteté du travail expérimental, Mlle Mathieu a bien mérité de nous une pensée cordiale.

M. Debieesse, directeur du centre d'études nucléaires de Saclay, nous invitait personnellement en 1958 à venir travailler au centre. Nous fûmes reçu en avril et mai 1959 au laboratoire des radio-éléments comme un véritable membre de cette grande famille. Nous renouvelons à M. Debieesse notre respectueux remerciement et à MM. Levêque, chef de service, M. May, ingénieur, notre cordiale gratitude.

Nous remercions M. le Professeur Wahl, directeur de l'Ecole Supérieure des Industries Chimiques de Nancy, qui a bien voulu nous accepter dans sa maison durant quatre années et nous permettre ainsi d'achever ce travail. M. le Professeur Niclaude, Mlle Claudon, M. Mari nous ont donné d'utiles conseils.

Enfin nous ne saurions oublier l'aide journalière et les multiples et précieuses indications de nos jeunes camarades de laboratoire : Moreau — un de nos anciens élèves du second degré — Monnier, Bourret, Etienne, Gleitzer, Offroy, qui ont su nous montrer que la compétence n'a pas d'âge et qu'il est toujours légitime de tenter d'apprendre pour tenter de mieux faire.

INTRODUCTION

La réduction à l'état métallique des sels de nickel en milieu aqueux et en présence de catalyseur est connue depuis le premier tiers de ce siècle.

Les applications analytiques et métallurgiques d'une telle réaction sont à l'origine des recherches entreprises dans cette voie. La nature et la concentration du réducteur, le choix du catalyseur, l'emploi de la solution tampon réduisant la variation du pH du milieu, la modification des parois destinées à recevoir le dépôt métallique sont, avec la température, les principales variables pouvant conditionner l'évolution du phénomène.

Examinée ainsi sous son aspect le plus général cette réaction se révèle comme une fonction d'un nombre élevé de paramètres. Il nous a semblé souhaitable de limiter ce nombre en partant d'un support déterminé : le verre ou le nickel, d'un réducteur unique : l'hypophosphite de sodium, un seul sel de nickel : l'acétate, et d'un tampon à base d'acétate de sodium. Le catalyseur étant un chlorure de palladium très dilué ou un nickel convenablement choisi.

Dans cette perspective il demeure possible de jouer sur les proportions respectives d'oxydant, réducteur, tampon, catalyseur et sur la température.

Notre travail comporte six parties :

Chapitre I : Les dépôts chimiques de nickel. Mode d'obtention. Caractères.

Chapitre II : Structure.

Chapitre III : Propriétés magnétiques.

Chapitre IV : Analyse par activation : rôle de l'ion Pd^{++} dans la formation des dépôts sur verre.

Chapitre V : Réactivité du phosphore présent dans le nickel chimique.

Chapitre VI : Mécanisme de réaction.

CHAPITRE I

DÉPÔTS CHIMIQUES DE NICKEL MODE D'OBTENTION - CARACTÈRES

(A) HISTORIQUE

En 1932 Paal et Friederici (1) montrent qu'en présence de sels de palladium ou de platine le nickel métal est précipité à chaud à partir d'une solution d'un sel de nickel réagissant sur l'hypophosphite de sodium ou l'hydrazine. Rien ne se produit sans la présence des ions Pd^{++} ou Pt^{++++} . Il y a catalyse hétérogène.

Feigl et Frankel (2) utilisent cette réaction pour détecter des traces de Platine et Palladium. La précipitation de nickel métallique peut ainsi révéler des traces de palladium : 25.10^{-4} microgramme de Pd par cm^3 .

Jusqu'en 1943 les dépôts de nickel servant de protecteur des métaux étaient obtenus pratiquement par électrolyse en milieu aqueux et accessoirement par déplacement électrochimique.

Wesley et Burke (3) aboutissent ainsi à des dépôts sur fer par déplacement d'ions sans électrolyse. Le mélange employé contient une solution aqueuse de chlorure de nickel en présence d'acide borique. Un postchauffage des pièces nickelées à 500° - 600° C en atmosphère non oxydante rend le dépôt superficiel adhérent sur le support.

En 1946 A. Brenner et G. Riddel (4) utilisant comme réducteur l'hypophosphite monosodique $\text{NaH}_2\text{PO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ découvrent la méthode la plus importante de nickelage par immersion. Le dépôt obtenu, qui n'est pas fait de nickel pur mais d'un alliage de nickel-phosphore prend le nom de nickel Kanigen.

L'intérêt industriel de ce dépôt conduit les auteurs à préciser les qualités mécaniques des couches de métal ainsi obtenues, rechercher les supports les plus variés : métal, matière plastique, liège, verre, etc... L'emploi d'un catalyseur, sel de la famille du platine, est reconnu nécessaire. L'opération est conduite à 90° C soit en milieu acide (pH: 4-6) soit en milieu basique (pH: 8-10).

Les Russes Gorbunova et Nikiforova (5) étudient les conditions de formation et les différentes propriétés des couches sur plaque d'acier. Ils précisent en particulier la vitesse de formation des dépôts.

Les Américains Goldstein, Gutzeit, Rostoker, Schossberger (6) indiquent la structure de l'alliage nickel-phosphore qui se forme ainsi : (7 à 10 % P) comme celle du liquide surfondu, donc amorphe. Un recuit suffisant à 500° C provoque des cristallisations de phosphure de nickel Ni_3P et de nickel libre.

Altken (7) rappelle la composition et la structure du nickel-phosphore, le compare au nickel du point de vue des couples de corrosion et s'intéresse à ses applications pratiques pour la protection des alliages légers.

B) OBTENTION DES DEPOTS CHIMIQUES DE NICKEL

1. — Point de départ.

Si nous tenons compte des concentrations indiquées dans la littérature pour les dépôts industriels sur métal, si d'autre part nous désirons simplifier le phénomène, nous choisirons le même anion CH_3COO^- pour le sel de nickel et le sel servant à diminuer les variations de pH.

A priori nous utiliserons :

$\text{NaH}_2\text{PO}_2, \text{H}_2\text{O}$	40 g/l soit 11,65 g P/l	soit $38,5 \cdot 10^{-2}$ atome gramme de P/l
NaCH_3COO	40 g/l soit 11,25 g Na+/l	soit $49,10^{-2}$ ion g. Na+/l
$\text{Ni}(\text{CH}_3\text{COO})_2, 9\text{H}_2\text{O}$	40 g/l soit 9,45 g Ni++/l	soit $16,1 \cdot 10^{-2}$ ion g. Ni++/l
PdCl_2	0,096 g/l soit 0,0576 g Pd++/L	soit $54 \cdot 10^{-5}$ ion g. Pd++/L

Conventionnellement nous avons pris le volume réactionnel unité égal à 25 cm³ et si nous avons modifié les proportions d'oxydant et de réducteur leur volume total a toujours été l'unité à laquelle nous avons ajouté un volume de solution tampon. Ceci permettra de noter les essais.

O (oxydant)	R (réducteur)	T (tampon)	C (catalyseur)
1/2 O (12,5 cm ³) Ni++ $2 \cdot 10^{-3}$ ion g Ni	1/2 (12,5 cm ³) $\text{NaH}_2\text{PO}_2, \text{H}_2\text{O}$ $4,82 \cdot 10^{-3}$ atome de P	1 (25 cm ³) $\text{CH}_3\text{COO Na}$	Quelques gouttes toujours prises avec la même pipette placée verticalement.
1/4 O (6,25 cm ³) 10^{-3} ion g Ni	3/4 R (18,75 cm ³) $7,23 \cdot 10^{-3}$ at. p P	1 T (25 cm ³)	1 goutte équivaut sensiblement à 3 microgrammes de Palladium.
3/4 O (18,75 cm ³) $3 \cdot 10^{-3}$ ion g Ni	1/4 R (6,25 cm ³) $2,41 \cdot 10^{-3}$ at. g P	1 T (25 cm ³)	$27 \cdot 10^{-9}$ ion Pd++

Nous verrons en examinant le mécanisme de réaction que nous pouvons faire correspondre

1 Ni à 1 P de l'hypophosphite de sodium

aussi est-il aisé de noter que le choix des trois rapports types $\frac{\text{RED}}{\text{OX}}$ correspond à

$$\frac{\text{RED}}{\text{OX}}$$

1/4 O 3/4 R :	7,23	(a)
1/2 O 1/2 R :	2,41	(b)
3/4 O 1/4 R :	0,8	(c)

c'est-à-dire

- (a) un très large excès de réducteur,
- (b) un large excès de réducteur,
- (c) un défaut de réducteur.

Montrons que PdCl_2 employé peut bien être considéré comme un catalyseur. Nous en ajoutons de 2 à 40 gouttes par essai 40 gouttes = 2 cm³ soit 115 microgrammes de Pd en masse.

12,5 cm³ de Ni^{++} correspondent à 118 mg de Ni.

Donc en masse interviennent au maximum de 10^{-4} à 10^{-3} parties de Pd.

II. — Appareil.

La mise en évidence du rôle de la température nécessitait l'emploi d'un thermostat. Un becher de 2 l avec agitateur mécanique et thermomètre Vertex, circulation d'eau froide et chauffage électrique a permis d'obtenir de 20° à 90° une température définie à 0,2° près. Pour travailler à 0° la simple utilisation de glace fondante dans une caisse isolante a suffi.

La solution maintenue à température constante laisse dégager de l'hydrogène et déposer le métal après un temps variable suivant la température et la quantité de catalyseur ajoutée. La couche métallique se forme soit sur les parois du becher contenant la solution et immergé dans le thermostat, soit sur des lames de verre — lames porte-objet de microscope — plongeant dans le liquide, soit enfin sur des portions de gros tube de verre afin d'augmenter pour un encombrement donné la surface de dépôt.

Suivant les conditions expérimentales des lames seules se déposent mais le plus souvent une poudre noire se forme en même temps. La réaction terminée, une mesure de pH permet de comparer l'état final et l'état initial connu par une mesure préliminaire. Les valeurs couramment observées vont de

pH initial : 6-6,5

pH final : 4,7-5,2

Poudre et lames rincées à l'eau distillée sont ensuite portées à l'étuve, séchées à 120°, refroidies en exsiccateur et prêtes pour une étude ultérieure.

III. — Allure de la réduction.

Elle dépend de divers facteurs : la composition du mélange redox, la quantité de catalyseur ajouté, la température, la nature de la paroi.

Nous nous sommes efforcés de faire varier un seul paramètre en examinant son influence.

Nous pouvons qualitativement tirer les conclusions suivantes :

Sans catalyseur le dépôt ne se fait pas, même à chaud. Durant des jours, des semaines, la solution reste limpide à froid, à chaud un précipité blanc de phosphite de nickel se forme peu à peu.

Les proportions restant fixes, le catalyseur étant suffisamment abondant, de belles lames se forment à froid. A chaud des lames et de la poudre apparaissent.

Plus l'excès de réducteur est grand, plus vive est la réaction à température donnée mais plus le dépôt est pulvérulent.

Un dégagement d'hydrogène accompagne toujours le dépôt. Il ne le précède jamais. Il ride puis décolle de la paroi les lames brillantes qu'elle porte.

Difficultés : deux phénomènes sont à signaler : altération de l'hypophosphite de sodium par oxydation et altération biologique de l'acétate de sodium.

Il est qualitativement aisé d'observer que les solutions fraîches d'hypophosphite de sodium semblent plus actives que les solutions faites depuis plusieurs semaines ou plusieurs mois. Dans des conditions identiques le dépôt commence plus tôt avec la solution fraîche. L'analyse de l'alliage montre cependant une composition analogue du dépôt dans les deux cas.

A 70° C : hypophosphite fraîchement préparé : dépôt à 6,17 % de Phosphore
Hypophosphite 8 jours : dépôt à 6,20 % de Phosphore

ce qui est parfaitement cohérent étant donnée la précision de l'analyse.

La mesure du pH de la solution d'hypophosphite de sodium en ballon fermé renseigne sur son évolution (oxydation en phosphite acide).

	pH
Solution fraîche	5,3
Après 2 jours	5,1
Après 5 jours	4,7
Après 7 jours	4,4

L'acétate de sodium en solution dans l'eau distillée devient, en quelques semaines, un milieu favorable à la croissance de colonies de champignons blancs, macroscopiquement analogues à des germes cristallins. Le microscope révèle la présence de longs filaments analogues à des crins ou des cheveux (1). Le phénomène est fortement atténué par l'emploi d'eau distillée ayant subi une longue ébullition avant toute dissolution. Cependant il convient de surveiller la limpidité de la solution tampon, les dépôts métalliques se formant en abondance sur les fragments en suspension dans le liquide. Toute négligence sur ce point risque de fausser la signification des mesures ultérieures.

C) ANALYSE CHIMIQUE DU DEPOT : IMPURETES

I. — Méthode.

a) **Généralités** : le dépôt contient essentiellement du nickel et du phosphore.

Nous disposons, au départ, de 5 à 100 mg de substance, peu si un triage préalable nous a permis de séparer poudre et lames, davantage si nous désirons raisonner sur les effets globaux de la réaction.

Le palladium ajouté est facilement calculable : 50 microgrammes dans le cas où intervient le maximum de catalyseur soit une proportion de 5.10^{-4} en masse.

Nous nous sommes assurés en utilisant l'acide arsénio-tungstique en présence de cyanure de potassium que l'acétate de Ni était effectivement exempt de Cobalt : nous avons en effet obtenu un précipité gris blanc mais pas la teinte bleue caractérisant les traces de ce métal.

(1) Ces microorganismes sont des champignons filamenteux ramifiés pouvant se développer dans des solutions aqueuses de sels d'acides organiques et même d'acide acétique.

Les auteurs cités précisent la composition du nickel chimique. Leurs chiffres sont repris par Koeneman et Metcalfe (19). L'analyse porte sur des feuilles d'environ 250 μ d'épaisseur. Elles contiennent du Nickel et 7 à 10 % de phosphore.

L'analyse spectrographique des éléments lourds montre seulement des traces d'Al — Ca — Fe — Mg — Pb et Si — les auteurs considèrent comme traces des quantités en masse inférieures à 10^{-3} et probablement 10^{-4} .

L'analyse des éléments interstitiels conduit à

Carbone	4.10^{-4} en masse
Oxygène	23.10^{-5} en masse
Azote	5.10^{-6} en masse
Hydrogène	16.10^{-6} en masse

Nous avons tenté de retrouver certains de ces résultats par une étude spectrographique dans l'U.V. de la substance ayant subi un recuit de 30 mn sous vide à 500° C — la substance déposée à froid et non traitée n'ayant pas donné de belles épreuves. —

L'appareil utilisé, au laboratoire métallographique de l'Ecole des Mines de Nancy, est le spectrographe « Nouvelle-Zélande » de Jobin et Yvon à optique de quartz.

La substance est déposée dans une cupule en graphite très pur. Un arc jaillit entre l'anode ainsi constituée et une cathode également en graphite. La pose varie de 2 à 8 secondes.

Le spectre obtenu après développement est très riche en raies fines. Il est étalonné en longueur d'onde de 2.000 à 4.000 Å.

Le dépouillement qualitatif est simple : disposant d'un agrandisseur et d'une règle nous recherchons les raies ultimes des éléments — notées R (Wide self reversal) dans l'ouvrage de Smithells (9).

Outre le Nickel dont les raies sont évidemment intenses et nombreuses, nous trouvons par ordre d'intensité relative décroissante : P — Pd — Fe — Co — Pb — Mg — Na mais pas d'Al — Ca — Si — Cd.

La préparation industrielle des sels utilisés, ainsi que le mode d'obtention du dépôt s'inscrivent sans ambiguïté dans le spectre obtenu.

b) *Teneur en hydrogène* : Moreau (10) a montré que le nickel de Raney contient par gramme environ 150 cm³ d'hydrogène. Or la formation du nickel chimique, comme la formation du nickel de Raney, est accompagnée d'un abondant dégagement d'hydrogène. Il nous a semblé intéressant d'examiner si les dépôts obtenus contenaient si peu d'hydrogène occlus.

Une proportion de 16.10^{-6} en masse d'hydrogène correspond à 0,20 cm³ environ (O° C 76 cm Hg) par gramme de dépôt.

Nous avons suivi la méthode physique d'extraction des gaz par fusion dans le vide d'une trompe à chute de mercure associée à une pompe à diffusion de mercure, dispositif indiqué par Moreau. La fusion se fait dans un tube de quartz, les gaz extraits passent par un piège pouvant être refroidi.

Nous créons un vide d'environ 10^{-3} mm de mercure après avoir piégé la vapeur d'eau par du silicagel plongé dans de l'azote liquide. Portant, à l'aide d'un four électrique, la température de la poudre à environ 1.100° C nous en provoquons la fusion et la libérons ainsi de tout gaz.

En maintenant très faible la pression maxima de la vapeur d'eau aucun dégagement gazeux appréciable ne se produit : la sensibilité de l'appareil ne permettant pas de déceler 0,10 cm³ de gaz, quantité correspondant aux 500 mg de l'échantillon.

Ceci confirme pleinement les chiffres avancés plus haut. Ce contrôle

nous était cependant nécessaire pour esquisser l'interprétation des échanges ioniques qui feront l'objet du chapitre VI.

c) *Conclusion* : la précision de nos investigations n'excède pas 5.10^{-3} dans les cas les plus favorables. Compte tenu de cette limite et des résultats signalés plus haut nous avons considéré l'alliage comme exclusivement formé de nickel et de phosphore.

L'analyse gravimétrique du Nickel est acceptable : la méthode classique de Tschugaëff à partir de la diméthylglyoxime est d'un emploi commode et sûr.

D'autre part les échantillons lavés, séchés à l'étuve, ayant une masse moyenne de 20 mg connue à 5.10^{-2} mg, le dosage du seul phosphore permet de caractériser chimiquement les dépôts.

II. — Choix du dosage de Phosphore.

a) *La méthode* : nous avons essayé la gravimétrie pour le dosage du P. Mais traiter 0,5 à 5 mg d'élément conduit à des résultats incertains. D'autre part, même en faisant abstraction de la quantité, la méthode de Wilson au phosphomolybdate de quinoléine a semble insuffisante par la présence d'une zone de virage trop largement définie. Aussi avons-nous été amené à l'emploi d'un dosage colorimétrique. L'intérêt d'un tel procédé réside dans son extrême sensibilité : la masse optimale d'élément à détecter varie de 10 à 40 γ soit inférieure de mille fois à la masse minima requise pour la gravimétrie classique au phosphomolybdate d'ammonium. La fidélité courante est de l'ordre de 10^{-2} .

b) *Principe du dosage colorimétrique* : la technique à suivre est indiquée dans les ouvrages spécialisés : cf. Charlot (11), Note de l'I.R.S.I.D. (12).

Il s'agit

— de transformer le phosphore en PO_4^{---} par un oxydant : l'acide nitrique à chaud;

— de complexer l'ion PO_4^{---} en ion phosphomolybdique par le molybdate de sodium;

— de réduire cet ion en bleu phosphomolybdique par le sulfate d'hydrazine;

— enfin de passer la solution obtenue au spectrophotomètre étalonné au préalable sur la longueur d'onde 830 μ . C'est l'application de la loi de Beer : $\phi = \phi_0 e^{-kx}$ (ϕ flux lumineux x : largeur de liquide traversé k coefficient d'absorption du milieu).

c) *Opérations* : le sulfate d'hydrazine 1,5 g/l (a) est ajouté à une solution sulfurique de Molybdate de sodium.

$\left\{ \begin{array}{l} \text{Na}_2 \text{M}_0 \text{O}_4 \cdot 2 \text{H}_2\text{O} \\ \text{H}_2 \text{SO}_4 \\ \text{eau} \end{array} \right. d = 1,84$	$\left\{ \begin{array}{l} 20 \text{ g} \\ 300 \text{ cm}^3 \\ 500 \text{ cm}^3 \end{array} \right.$	$\left\{ \begin{array}{l} \text{puis eau q.s.} \\ \text{— 1.000 cm}^3 \end{array} \right. (b)$
--	---	--

Le mélange constitue le réactif. Il est obtenu par 10 cm^3 de (a) + 25 cm^3 de (b). Porter à 100 cm^3 dans un ballon jaugé avec de l'eau distillée.

Disposant de la solution à doser nous en prenons 20 cm^3 (correspondant à un maximum de 50 γ de P) auxquels nous ajoutons 20 cm^3 de réactif dans un ballon jaugé de 50 cm^3 . Nous portons le tout 20 minutes à 95° C, laissons refroidir 30 minutes, complétons à 50 cm^3 et passons au spectrophotomètre.

d) *Le spectrophotomètre* : nous avons utilisé deux appareils, Jean et Constant, Jobin et Yvon. L'appareil de Jean et Constant, d'un fonc-

tionnement satisfaisant est d'une grande fidélité. Nous avons retrouvé à un an d'intervalle, à partir de la même solution des résultats cohérents à moins de 10^{-2} . Nous l'avons étalonné à l'aide d'une solution de KH_2PO_4 à 12,5 — 25 37,5 — 50 γ de P. Les points obtenus sont sensiblement alignés avec des valeurs un peu faibles pour la concentration maxima. L'appareil électronique 2.000-10.000 Å Jobin et Yvon à lampe à tungstène et cellule au césium, plus sensible que le précédent, a pleinement confirmé nos premiers résultats.

III. — *Difficultés.*

Le repérage de la solution étalon est immédiat. L'expérience est plus délicate lorsqu'on part d'un mélange P — Ni. Il faut en effet oxyder le phosphore. L'acide nitrique concentré convient parfaitement mais si des traces d'oxydant demeurent le réactif convenablement préparé ne s'attaque pas qu'au phosphate et le bleu n'apparaît pas.

Une évaporation à sec sous verre de montre ne suffit pas. Nous avons ajouté de l'acide sulfurique après évaporation à sec et fait fumer sous verre de montre. L'oxydant est ainsi éliminé mais la production de bleu phosphomolybdique n'a lieu que si la concentration en H_2SO_4 est comprise entre 0,8 N et 1,25 N.

Les proportions indiquées plus haut pour le dosage correspondent à une solution phosphorique neutre. Après quelques échecs — malgré l'élimination de l'oxydant — nous avons, par prélèvement d'une partie de solution à analyser, neutralisé goutte à goutte par l'ammoniaque en présence d'hélianthine. Il suffit alors d'ajouter à la solution qui sera réduite le nombre de gouttes d'ammoniaque convenable.

Nous nous sommes d'autre part assuré que la présence en grande quantité d'ion Ni^{++} ne modifiait pas les résultats obtenus avec une solution étalon. Les conditions les plus défavorables correspondent en effet à 50 γ de P soit 0,6 mg de Ni^{++} pour 50 cm³ c'est-à-dire 12 mg de Ni/l. La coloration d'une telle solution altère infiniment peu le bleu phosphomolybdique recherché et l'analyse d'une même solution avec ou sans Ni^{++} conduit à des résultats analogues.

IV. — *Précision.*

Complétant ainsi la technique classique nous avons pu apprécier le grand intérêt de cette méthode. L'appareil permet une incertitude de lecture de l'ordre de 10^{-3} , mais dans le but d'éliminer les causes accidentelles d'erreur et de juger constamment notre travail, tout dosage comporte 3 séries de mesures sur 2 concentrations différentes d'un même échantillon: l'une généralement double de l'autre. La simple lecture du galvanomètre nous renseigne sur la validité de l'opération. Dans ces conditions l'incertitude de mesure est, au mieux, de $5 \cdot 10^{-3}$.

D) PROPRIETES DU DEPOT CHIMIQUE DE NICKEL

L'apparition, la forme et la composition chimique sont en particulier fonction :

- 1) de la quantité de catalyseur;
- 2) de la nature de la paroi;
- 3) des proportions initiales associées à la température;
- 4) du temps.

I. — *Le catalyseur.*

Il existe un seuil en deça duquel aucun dépôt métallique n'apparaît.

Exemples :

à 70° C	1/2 O, 1/2 R, 1 T	6 microgrammes Pd++	dépôt laiteux de Ni(PO ₃) ₂ pas de dépôt Ni dépôt Ni-P après 1 heure
	1/2 O, 1/2 R, 1 T	15 microgrammes Pd++	après 10 mn
	1/2 O, 1/2 R, 1 T	30 microgrammes Pd++	après 1 à 2 mn
	1/2 O, 1/2 R, 1 T	45 microgrammes Pd++	rien après 12 jours
a 20° C	1/4 O, 3/4 R, 1 T	9 microgrammes Pd++	plus de Ni dépôt achevé (plus rien à la diméthylglyoxime).
	0,12 O, 0,88 R, 1 T	9 microgrammes Pd++	

Le seuil catalytique est fonction des proportions et de la température. Il dépend aussi, à volume donné, de la surface : paroi-solution. Plus la surface augmente, plus la densité superficielle de catalyseur diminue, plus la réaction est longue à démarrer, tous les autres paramètres étant maintenus fixes. Grossièrement nous avons vérifié qu'une surface quadruple correspondait à un temps d'inhibition double.

Un défaut de catalyseur laisse la paroi jouer son rôle et c'est sur elle que s'amorce lentement le dépôt généralement brillant. La croissance superficielle des lames s'apparente alors aux proliférations cristallines.

Un excès de catalyseur bouscule tous les processus et un précipité noir apparaît au sein du liquide avant même toute intervention de la paroi.

Le système redox sans catalyseur est en équilibre métastable. Ceci est d'autant plus accusé que dure le temps où le mélange demeure soit sans catalyseur, soit avec une quantité insuffisante de ce dernier. La chute d'une seule goutte de la solution catalytique suffit à déclancher la précipitation instantanément. Donc une quantité donnée de catalyseur ne joue pas le même rôle au moment du mélange qu'après un certain temps. Son activité est en effet plus grande dans le 2^e cas.

II. — La paroi.

Les modifications de concentration locale par la tension superficielle interviennent lorsque le dépôt est lent. A basse température un anneau brillant s'amorce à la rencontre : paroi, liquide, air. La nature de la paroi peut modifier cette tension superficielle. Un becher dont la surface interne est passée à la graisse siliconée ne donne pas de dépôt en lame. Les dépôts ont été faits sur verre ordinaire,

pyrex,
quartz.

III. — Température et proportions initiales.

a) *Les analyses globales* faites sur des échantillons préparés dans les mêmes conditions coïncident souvent à quelques 10⁻². Les résultats atteignent parfois 4.10⁻³ sans que nous soyons certains de la légitimité d'une telle incertitude.

Tableau I : richesse en phosphore des dépôts en fonction de la température et des proportions :

Température	1/4 O, 3/4 R, 1 T	1/2 O, 1/2 R, 1 T	3/4 O, 1/4 R, 1 T
	P ‰	P ‰	P ‰
0°	11,68		
20°	11,02 10,77	9,05 9,1	4,45
30°	10,62 9,97	8,26 8,90	3,87
50°	6,10 6,02	5,03 4,99	3,05 3,12
70°	5,63 5,25	4,66 4,85 4,72	3,11 3,28
90°	4,00	2,55 2,56	1,835 2,08

b) Ce tableau appelle les observations suivantes :

1) à *température constante* : la solution riche en hypophosphite donne toujours un dépôt plus riche en phosphore que la solution pauvre.

Exemple :

à 90°	1/4 O, 3/4 R, 1 T	1/2 O, 1/2 R, 1 T	3/4 O, 1/4 R, 1 T
	4	2,5	2

la différence s'accroît à froid :

à 20°	11	9	4,5
-------	----	---	-----

2) A *température variable* : si les proportions restent fixes et en admettant une quantité de catalyseur comparable la richesse en phosphore décroît fortement avec la température. Il semble qu'une réaction lente favorise l'enrichissement en phosphore. La décroissance est régulière de 20° à 30°, de 50° à 90° avec une rupture des pentes de 30° à 50°.

Exemple :

θ C	1/4 O, 3/4 R, 1 T	1/2 O, 1/2 R, 1 T	3/4 O, 1/4 R, 1 T
	P ‰	P ‰	P ‰
20°	11	9	4,5
30°	10	8,5	4
50°	6	5	3
70°	5,5	4,5	2,5
90°	4	2,5	2

IV. — Le Temps.

Deux éléments sont à distinguer dans l'étude de ce facteur :

— le temps correspondant à l'attente de la solution prête au dépôt en l'absence de toute phase solide. Nous l'appellerons la période d'induction.

— le temps qui s'écoule à partir de l'apparition des premiers germes visibles : la phase évolutive.

a) *Période d'induction* : plus elle est longue, plus la richesse globale en phosphore du dépôt est élevée. Dans des conditions données, elle est évidemment liée à la richesse en catalyseur.

P %	Durée de l'induction	PdCl ₂
10,05	60 minutes	15 microgrammes
5,63	1 à 2 minutes	45 —

b) *Phase évolutive* : deux processus ont été adoptés pour examiner sous ce point de vue le rôle du temps.

Un mélange riche en hypophosphite est porté par exemple à 70° C puis dès l'apparition du précipité métallique nous prélevons une partie du liquide dont nous bloquons l'évolution par une large addition d'eau froide. Cette sorte de trempe nous permet de figer le système dans son état initial. La réaction se poursuit normalement jusqu'à son terme sur l'autre partie. Nous trouvons dans ces conditions :

1/4 O, 3/4 R, 1 T	20 gouttes PdCl ₂	θ = 70° C
P % début de réaction	3,72	
réaction globale	1,76	

La seconde méthode consiste à utiliser trois tubes plongés dans la solution prête pour le dépôt métallique.

Nous retirons successivement, après démarrage de la réaction, les tubes plongés dans la solution. Afin de rendre la comparaison plus suggestive nous analysons le reste du nickel déposé sur le becher.

Nous obtenons ainsi :

Tableau II : Influence du temps et des proportions sur la richesse en phosphore dans le dépôt.

Temps compté à partir du début du dépôt		1/2 O, 1/2 R, 1 T				1/4 O, 3/4 R, 1 T
		(a)	(b)	(c)	(d)	(e)
1 minute	Tube 1	6,17	6,20	5,74	4,98	8,08
2 minutes	Tube 2	6,18	6,32	5,50		7,78
3 minutes	Tube 3	6,40	6,31	5,54		6,18
15 minutes	Nickel sur becher	4,66	4,85	4,72	4,67	5,16

L'examen de ce tableau appelle les observations suivantes :

1) *En première approximation. La concentration en Phosphore dans le dépôt diminue avec le temps.* Ce qui revient à dire que le taux de phosphore varie dans le sens du taux d'hypophosphite contenu dans la solution. Constatation facilement interprétable étant donnée la destruction de l'hypophosphite au cours de la réaction.

— Le phénomène a été rendu particulièrement net en (d) où l'analyse a porté sur le dépôt en lame collé sur les parois du becher, lavé, séché, pesé puis attaqué à HNO₃ et la poudre obtenue en fin de réaction dans un autre becher.

2) *Le sens de la variation du taux de phosphore dans le dépôt* est indépendant de la concentration initiale en hypophosphite (a) et (e).

3) Comme nous l'avons déjà indiqué *la densité superficielle de catalyseur* joue un rôle sur le temps de démarrage de réaction donc comme nous le confirmons au 6^e sur la richesse en P du dépôt.

Ainsi en (a) les 3 tubes plongent dans la solution dont le volume est le même qu'en (d), la surface de contact verre solution est environ 4 fois plus forte. En (d) le trouble noir précédant le dépôt commence 15 mn après l'immersion dans le thermostat, en (a) le phénomène se produit après un temps sensiblement double. La composition des lames est nettement différente :

(a)	(d)
6,17	4,98 % P
4,66	4,67 % P

celle du reste sensiblement la même :

soit au total une richesse plus grande en P dans le dépôt où la densité de catalyseur est moindre — dans ce dernier cas les courants liquides sont bloqués par les tubes et la couche métallique est moins belle. Il semble plus général de classer les dépôts en fonction du temps que d'après leur constitution physique. Des lames peuvent supporter de la poudre ou se réduire en grains fins après manipulation. A froid la lame brillante se forme sans poudre. A chaud le liquide fonce peu à peu avant qu'apparaisse la couche métallique et la poudre peut précipiter avant et après les lames. De là les constatations apparemment contradictoires faites sur les taux de P comparés dans la poudre et les lames.

V. — *L'état physique.*

a) *L'hétérogénéité physique* : poudre-lame s'accompagne d'une hétérogénéité magnétique. Il a été possible de trier dans une même substance des parties très magnétiques et de les séparer de parties peu magnétiques. Nous verrons les relations de ces propriétés avec la composition chimique.

Jusqu'à 30° les lames se déposent bien même en milieu peu riche en Ni⁺⁺ (1/4 O, 3/4 R). Pour (1/2 O, 1/2 R et 3/4 O, 1/R), on n'obtient généralement pas de poudre. A partir de 50° C et surtout vers 70°-90° le milieu pauvre en Ni⁺⁺ (1/4 O, 3/4 R) laisse déposer essentiellement de la poudre et pratiquement pas de lames.

Celles-ci apparaissent avec 1/2 O, 1/2 R, 1 T et 3/4 O, 1/2 R, 1 T, mais le démarrage est plus lent. Si les proportions ne changent pas, lorsque la température s'élève, il y a passage d'un dépôt en lames à un dépôt pulvérulent.

Ces observations peuvent présenter un intérêt pratique : il est particulièrement facile de nickeler à la température ambiante sans apparition de poudre des récipients de verre, de pyrex ou de quartz, des tubes, des lames de surface et de formes quelconques. Il suffit de plonger les pièces à nickeler dans la solution préparée suivant les indications données plus haut. En modifiant la quantité de catalyseur on obtient plus ou moins vite une très belle couche brillante dont on peut faire varier l'éclat — associé à la richesse en phosphore — en jouant sur les proportions respectives d'oxydant et de réducteur. La solution reste limpide. Il convient de surveiller le dépôt car il est possible qu'après quelques jours l'hydrogène lentement formé au cours de la réaction à froid provoque un décollement des lames qui se séparent sans se rompre de la paroi. Lorsque la couche est suffisamment épaisse, vider le récipient, rincer avec précaution et sécher à l'étuve. Pour conserver une bonne adhérence on peut recuire à 300-400° C.

comparables les états initiaux du système pris à des températures différentes. Dans le même mélange 20 gouttes de catalyseur ne jouent pas le même rôle à 20° et à 90°. De la même manière la vitesse de réaction croît considérablement avec la température. Nous préciserons ce point de vue au chapitre VI.

Nous accorderons donc aux valeurs numériques moyennes adoptées pour la représentation graphique la signification d'un ordre de grandeur.

E) DEPOT CHIMIQUE DE NICKEL ET CATALYSE

I. — *Propriétés catalytiques positives.*

a) *Observations qualitatives* : nous avons noté, en examinant l'allure de la réduction, qu'un dégagement d'hydrogène accompagne le dépôt sans jamais le précéder.

Or Bougault, Cattelin et Chabrier (13), ainsi que J. Aubry (14) ont montré que le Nickel de Raney catalyse vigoureusement l'oxydation de l'hypophosphite. Nous avons cherché si le nickel obtenu par voie chimique contenant du phosphore provoquait le même phénomène. Deux expériences simples nous ont permis de l'établir.

La première : ayant obtenu un dépôt métallique à partir d'une solution donnée, nous éliminons le liquide et le remplaçons par une solution d'hypophosphite fraîchement préparée. Vers 80° au contact du métal et alors qu'aucun ion Ni^{++} ne demeure, de l'hydrogène se dégage à nouveau en abondance.

La seconde : utilisant un mélange pauvre en Ni^{++} , riche en hypophosphite, nous procédons à la réduction habituelle. Par prélèvements successifs sur le liquide nous suivons à la diméthylglyoxime la disparition du nickel. Celle-ci est obtenue alors que le dégagement d'hydrogène se poursuit.

b) *Observations quantitatives* : dans le thermostat servant à la réalisation des dépôts nous remplaçons le becher de 100 cm³ par un erlenmeyer de 100 cm³ relié à une éprouvette graduée renversée sur la cuve à eau par un tube à dégagement.

Dans le mélange oxydo-réducteur nous remplaçons l'acétate de Nickel par un égal volume d'eau distillée et nous éliminons le catalyseur.

A 70° C nous utilisons 10 cm³ R, 10 cm³ eau, 20 cm³ T. Nous nous assurons durant plus de vingt heures qu'un tel mélange n'évolue pas. Successivement nous employons du nickel de Raney, puis du nickel chimique.

Dans le premier cas une violente agitation du liquide est provoquée par un brutal et abondant dégagement gazeux. Celui-ci s'achève sur un volume de 92 cm³ à 17° C sur la cuve à eau, ce qui correspond à un rendement de 97,5 % (*figure 1*).

Dans le second le dégagement commence plus lentement et se termine à 70,5 cm³ dans les mêmes conditions.

L'emploi d'un nickel chimique séché et obtenu quelques semaines auparavant conduit encore plus lentement à la même limite. La figure traduit la cinétique du phénomène.

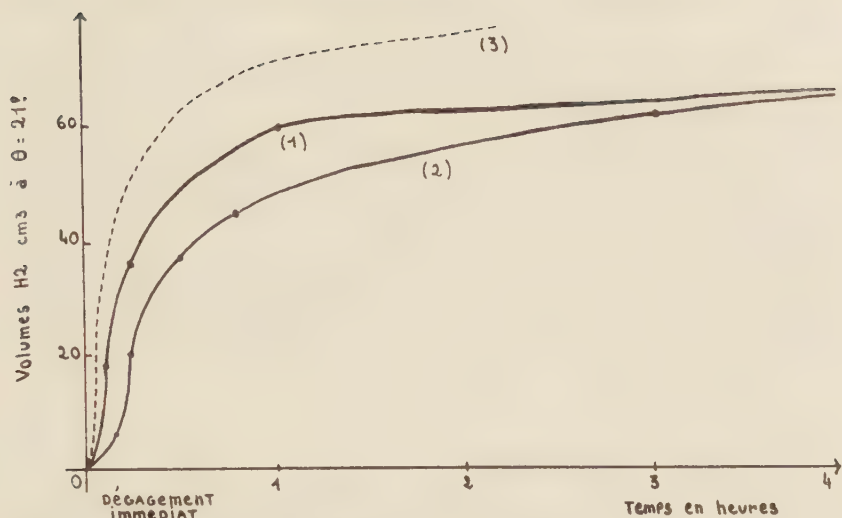


Figure 1 : Décomposition hypophosphite par Ni chimique
 $\theta = 70^{\circ} \text{ C } 1/2 \text{ R, } 1/2 \text{ O, } 1 \text{ Tampon.}$
 (10 cm³)

(1) frais riche en P (6 b)

(2) vieilli séché (3 c)

(3) ni de Raney

fin à 70,5 cm³

fin à 92,5 cm³

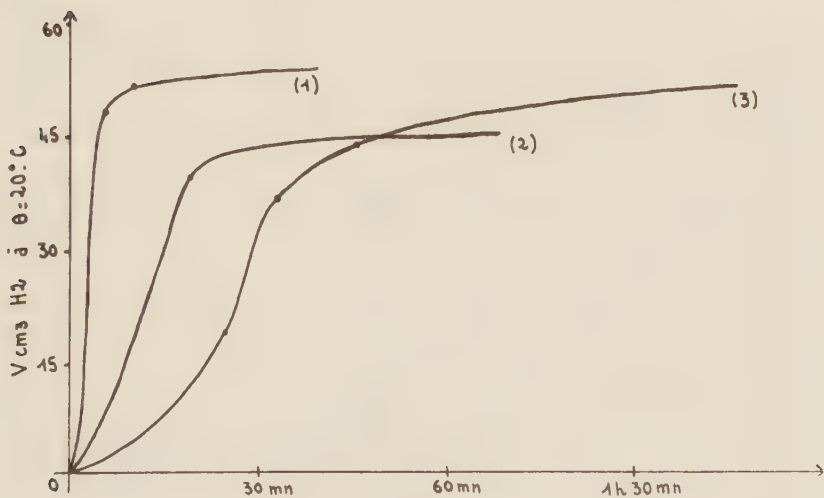


Figure 2 : Dépôt chimique Ni $1/2 \text{ O, } 1/2 \text{ R, } 1 \text{ T}$

($1/2 \text{ V} = 10 \text{ cm}^3$)

40 gouttes PdCl_2 $\theta = 70^{\circ} \text{ C}$ (1)

Ni de Raney (2)

Ni chimique 1(c) (3)

(1) fin à 50,5 cm³ en 30 Mn

(2) fin à 52 cm³ en 5 H

(3) fin à 51 cm³ en 1 h. 30 Mn

Nous nous servirons de ces résultats dans l'étude du mécanisme de réaction.

Avant de conclure à une simple catalyse hétérogène d'oxydation de l'hypophosphite il fallait s'assurer que ne se produisait aucune phosphuration du nickel utilisé.

Dans le cas du nickel de Raney ayant servi de catalyseur une recherche négative du phosphore par le bleu phosphomolybdique après dissolution du catalyseur permet de conclure que, dans ce cas, il n'y a pas fixation de phosphore.

La vérification relative au nickel chimique s'annonçait comme beaucoup plus délicate étant donnée l'hétérogénéité des échantillons. Après plusieurs tentatives nous avons pu cependant obtenir sur une prise d'essai homogène :

	P %
avant catalyse	3,42 %
après catalyse	3,40 %

ce qui confirme notre hypothèse.

D'autre part la mesure en fonction du temps de la quantité d'hydrogène produit sera un moyen simple de suivre l'évolution de la réduction.

c) *Le Nickel chimique promoteur de dépôt* : au cours de la réaction libérant le nickel il y a épaissement des lames, dépôt de métal sur du métal. L'activité donnée par le catalyseur se poursuit sur de nouvelles surfaces.

Il était intéressant d'examiner si le nickel chimique seul ne pouvait provoquer la réduction de l'ion Nickel par l'hypophosphite de sodium.

Utilisant le mélange habituel exempt de chlorure de palladium nous avons ajouté du nickel chimique sec en quantité connue. Nous avons observé le dégagement gazeux, difficile au début, plus régulier ensuite, ainsi que l'atténuation de la teinte due à l'ion Ni^{++} . Nous décantons, lavons, passons à l'étuve.

Partis de 21,45 mg de nickel chimique nous trouvons finalement 106 mg. L'alliage déposé n'a pas tendance à diffuser pendant un lavage. Il semble déposé sur la poudre fine qui a servi d'amorce.

d) *Emploi du nickel de Raney* : il était logique de tenter la même expérience avec le nickel de Raney. Un violent dégagement d'hydrogène précède toute action mais la teinte verte de la solution s'atténue. Du métal se dépose.

Trois vérifications confirment cette évolution. Le nickel décanté, lavé est porté à l'étuve à 120° C. Aucun changement n'intervient dans son aspect, ce qui serait impensable avec du nickel de Raney simple qui est pyrophorique. Chaque grain de nickel de Raney a été enrobé de nickel-phosphore chimique, passif.

L'attaque à l'acide nitrique concentré est d'abord lente, puis très violente et un léger dépôt noir flotte, plus difficile à faire disparaître.

Enfin l'analyse au spectrophotomètre révèle la présence de phosphore dans l'ensemble ainsi recueilli.

Le métal déposé en présence de nickel de Raney a été observé au microscope.

Utilisant le même mode opératoire que celui indiqué pour les dépôts

chimiques pulvérulents, nous observons dans l'huile de cèdre deux familles de grains :

les moins nombreux de diamètre 1 micron environ qui sont de forme régulière rappelant celle du nickel chimique,

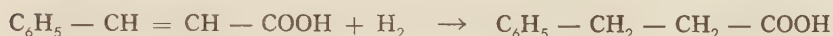
les autres dont le diamètre varie de 2 à 10 microns, de contour très déchiqueté, de formes très irrégulières qui sont du nickel de Raney recouvert d'un dépôt.

La figure 2 permet de comparer la cinétique des réactions de dégagement d'hydrogène provoquées par du chlorure de palladium, du nickel de Raney, du nickel-phosphore. Notons que la limite est la même, dans les trois cas, aux incertitudes expérimentales près.

IV. — Propriétés catalytiques négatives. Essai d'hydrogénation par le nickel chimique.

Hydrogénation : le nickel chimique, différent du nickel de Raney par la quantité d'hydrogène, est différent aussi au point de vue pouvoir catalytique.

L'hydrogénation de l'acide cinnamique en présence de nickel de Raney est classique :



$$\text{Il faut } \frac{22.400 \times 3}{148} = 457 \text{ cm}^3 \text{ d'hydrogène (conditions normales)}$$

pour 3 gr. d'acide.

1) *Appareil* : il comprend un ballon de Claisen relié à un tube gradué dans lequel on peut introduire à volonté par des robinets, l'eau venant d'un réservoir ou de l'hydrogène.

2) *Opérations* : nous dissolvons 3 grammes d'acide cinnamique dans 100 cm³ d'alcool éthylique. Nous réalisons un dépôt pulvérulent à partir de 50 cm³ O, 100 cm³ R, 150 T, 180 microgrammes de Pd⁺⁺. Nous nous assurons à la diméthylglyoxime que tout l'ion Ni⁺⁺ a été réduit et connaissons ainsi la masse du dépôt obtenu. Nous l'introduisons après lavage dans le Claisen. La solution est introduite dans le Claisen placé sur un agitateur mécanique. Après élimination de l'air par un courant d'hydrogène nous notons l'hydrogène disparu en fonction du temps.

3) *Résultats* : après avoir vérifié que l'hydrogène n'était pas absorbé par la solution seule, ni par le nickel chimique seul, nous constatons qu'il faut attendre une trentaine d'heures pour que l'hydrogénation soit appréciable. Dans les cas habituels elle n'excède pas, au bout de ce temps, 25 à 30 % de la réaction totale.

Le nickel chimique semble donc caractérisé par une grande inertie réactionnelle, surtout si on le compare au nickel de Raney pour lequel les hydrogénations sont en général quantitatives. La structure quasi vitreuse, la présence de phosphore ne sont pas étrangères à un tel comportement.

Remarque :

Amalgamation : en aucun cas il ne nous a été possible d'amalgamer le nickel chimique, alors que le nickel de Raney s'amalgame directement par contact avec du mercure.

CHAPITRE II

STRUCTURE

DES DÉPÔTS CHIMIQUES DE NICKEL

A) PROBLEME

I. — Travaux antérieurs.

Gorbunova et Nikiforova (5) voient dans le dépôt chimique non le Nickel pur mais un composé de Nickel et de Phosphore d'un type inter-métallique. Ils se réfèrent à Scholder (15-17) et ses collaborateurs qui ont analysé le produit de la réaction et établi l'existence de plusieurs combinaisons Ni_2P_3 Ni_2P_4 Ni_2P_5 .

Goldenstein (6) travaillant sur des échantillons de 25 à 250 microns déposés sur aluminium, laiton, acier et bakélite trouve un solide à structure amorphe, désordonnée, dense, de liquide surfondu. L'état de ce nickel chimique est particulièrement métastable. Chauffé à 300° C., ou plus, il revient rapidement à l'équilibre d'un mélange de phases : nickel cristallisé et phosphure de nickel Ni_3P également cristallisé, structure proposée par Nowotny et Henglein (16).

Plus récemment Altken (7) reprenant l'étude de quelques propriétés et applications du nickel réduit chimiquement sur acier aboutit à des conclusions analogues.

Ces deux groupes de chercheurs présentent des microstructures des dépôts examinés dans leur épaisseur. Les grossissements ne dépassent pas 150. En particulier tous présentent des couches à opacité périodiquement variable, en forme de stries traduisant, pour ces auteurs, une variation périodique de la composition des dépôts (probablement le phosphore) plutôt que comme des lamelles alternées de différentes phases.

Nous interpréterons cette apparence dans l'étude du mécanisme de réaction.

II. — Questions.

Etant donnés :

- le choix de notre support initial : le verre, différent de ceux adoptés par les divers auteurs,
- les discordances des résultats relatifs à l'indication d'une structure propre à rendre compte des apparences observées,
- la difficulté d'admettre qu'après un recuit sans précautions particulières une phase nickel puisse se séparer de la phase Ni_3P ,
- la complexité relative des montages d'échantillons et de leur

attaque par des réactifs appropriés en vue de l'examen microscopique,
 — le grossissement relativement faible des micrographies présentées dans les diverses publications,

Nous avons eu pour but :

— d'examiner aux rayons X sur les dépôts réalisés dans les conditions indiquées, si nos observations sont en accord avec les résultats résumés plus haut,

— de déterminer l'état de la phase nickel séparée après recuit,

— d'utiliser la transparence du support pour travailler par transmission, sur une couche très mince de nickel chimique, à la limite des grossissements permis par le microscope optique, et obtenir facilement des micrographies confirmant les résultats trouvés aux rayons X,

— d'observer des lames minces de nickel chimique au microscope électronique.

III. — Le diagramme de Konstantinow (18) complété par Koeneman et Metcalfe (19).

Les travaux de Konstantinow datent de 1908. Ils ont servi de base à toutes les études des alliages binaires nickel-phosphore. Smithells (9) et Hansen (19) rapportent ainsi le diagramme de Konstantinow — figure 3 —. L'eutectique est placé à 880° C et 11 % de phosphore :

Ni_3P	14,96 % P
Ni_5P_2	17,43 % P

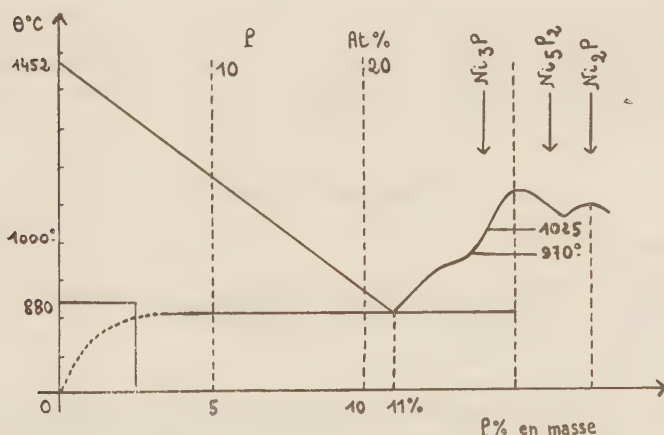


Figure 3 : Diagramme de Konstantinow

Goldenstein (6) et ses collaborateurs regrettent qu'aucune information ne soit donnée sur la solubilité à l'état solide du phosphore dans le nickel et l'estiment étant donnée la relative électronégativité du phosphore à 5 %.

Koeneman et Metcalfe (19) ont récemment complété le diagramme

de Konstantinow en définissant cette solubilité du phosphore dans le nickel.

A partir de nickel chimique à 7,5 % de phosphore et de nickel carbonyle ils ont préparé des alliages binaires à basse teneur en phosphore : de 0,05 à 0,4 %. Le recuit est de 6 heures à 800° C, 100 heures à 500° C.

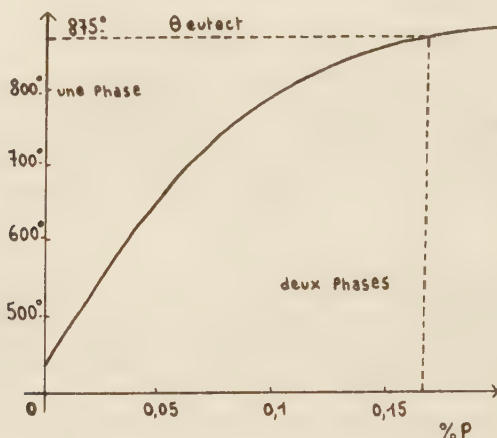


Figure 4 : Diagramme NiP pour les basses teneurs en P

Leurs résultats sont indiqués sur la figure 4.

La température de l'eutectique est 875° C, au degré près. La solubilité limite à l'état solide est indiquée à partir de 0,17 % de phosphore sur le palier de l'eutectique. Ces données nouvelles postérieures à nos travaux nous permettront d'interpréter les observations faites aux rayons X et surtout les mesures magnétiques.

B) ETUDE AUX RAYONS X

I. — But.

Il s'agit d'examiner la structure du dépôt poudre ou lames, à froid ou après un recuit de 20 minutes sous vide à 500° C.

II. — L'appareil.

C'est une chambre multiple De Wolff associée à un monochromateur à lame courbe de Guinier montée et mise au point dans le laboratoire de M. le Professeur Faivre, Ecole des Mines Nancy.

L'étude aux rayons X, les examens métallographiques en microscopie optique et électronique, les microdiffractions électroniques, n'ont été possibles que par la mise en œuvre des moyens du laboratoire de l'Ecole des Mines à Nancy sous la direction de M. le Professeur Faivre.

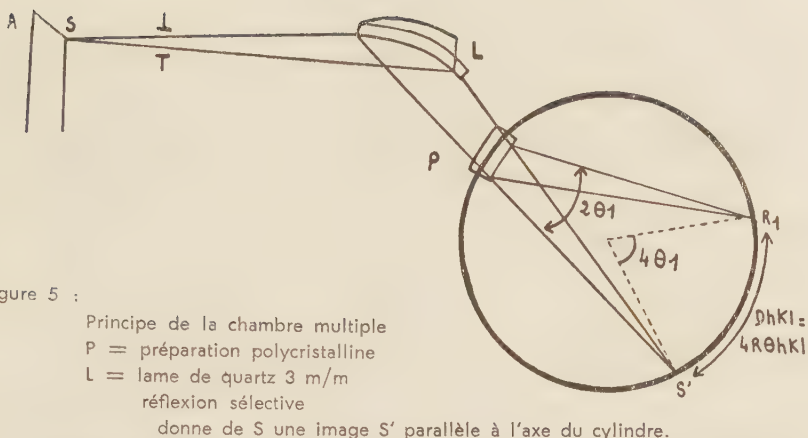


Figure 5 :

Principe de la chambre multiple

P = préparation polycristalline

L = lame de quartz 3 m/m

réflexion sélective

donne de S une image S' parallèle à l'axe du cylindre.

Nous avons utilisé le rayonnement $K\alpha$ du cuivre: $\lambda = 2.2850 \text{ \AA}$. Les rayons X se diffractent sur la préparation collée contre une paroi transparente. Un film photographique tapisse le cylindre intérieur de la chambre. Il y a réflexion sélective sur les plans réticulaires h, k, l , convenablement orientés et, par exemple, focalisation sur une raie R_1 . Après développement, la mesure de $S'R_1 = Dhkl$ donne par utilisation de la courbe d'étalonnage de l'appareil la valeur correspondante de

$$N_{hkl} = \frac{1}{d^2 \quad hkl} \quad \text{où}$$

d est l'équidistance des plans réticulaires.

III. — Calculs.

Nous partons de l'hypothèse que le dépôt contient essentiellement du Ni et du P sous forme de Nickel et de phosphure de Nickel Ni_3P . Si nous parvenons à interpréter ainsi la présence de toutes les raies observables nous admettrons que ce point de vue est légitime. Il nous suffit de partir des paramètres du Ni et de ceux de Ni_3P .

Ni c.f.c Type O_h^5 $a = 3,517 \text{ \AA}$

Ni_3P tétragonal type $s^2(I^4)$.. } $a = 8,91 \text{ \AA}$
isomorphe de Fe_3P et Mn_3P } $c = 4,39 \text{ \AA}$

I^4 : axe de rotation et inversion d'ordre 4.

$$\text{La formule générale } N_{hkl} = \frac{h^2}{a^2} + \frac{k^2}{b^2} + \frac{l^2}{c^2}$$

devient en utilisant les notations relatives au réseau réciproque = $a^*^2 h^2 + b^*^2 k^2 + c^*^2 l^2$

ce qui donne pour le Nickel = $a^*^2 (h^2 + k^2 + l^2)$

et pour $Ni_3P = a^*^2 (h^2 + k^2) + c^*^2 l^2$

Nous sommes ainsi amenés à calculer les N_{hkl} obtenus à partir de ces relations et à les comparer aux N_{hkl} déduits des mesures. Tenant compte des extinctions spécifiques du réseau cristallin considéré, nous éliminons pour le Ni les groupes $h k l$ dont les indices n'ont pas la même parité et ne conservons pour Ni_3P que les groupes $h k l$ pour lesquels $h + k + l = 2n$.

Nous constituons ainsi les 2 tableaux (v. tableaux).

TABLEAU I. — *Etude des spectres de diffraction des Rayons X*
dépôt chimique de Nickel.

Tableau des N Ni_3P ($a = 8,91 \text{ \AA}$)
 $h \ k \ l$
 tétragonal ($c = 4,39 \text{ \AA}$)

$a^*2 = 0,012596$ Se limiter à $h + k + l = 2n$
 $c^*2 = 0,051888$ avec limite égale à 4 pour h, k, l .
 $N = a^*2 (h^2 + k^2) + c^*2 l^2$

Dm/m	N observé	N calculé	Indices	Ecart
47,5	0,0715			
83,75	0,21625	0,215628	321	3.10^{-3}
85,75	0,2265	0,22672	330	10^{-3}
87,5	0,2350	0,23274	112	10^{-2}
90,5	0,2505	0,25192	240	6.10^{-3}
93,5	0,2665	0,266018	141	2.10^{-3}
101,5	0,3110	0,30831	222	10^{-2}
106	0,3370	0,33351	132	14.10^{-3}
92,5	0,2610	0,261392	202	10^{-3}

TABLEAU II. — *Cas du nickel pur.*

Tableau de $Nhkl$ Ni c.f.c. O^5 $a = 3,517 \text{ \AA}$
 h

$a^* = 0,080847$ $Nhkl = a^*2 (h^2 + k^2 + l^2)$

Extinction des réflexions dont les indices n'ont pas la même parité:

Dm/m	N observé	Indices	N calculé	Ecart
89,5	0,2455	111	0,242541	12.10^{-3}
104,5	0,3282	020	0,323388	15.10^{-3}
154	0,6565	222	0,646776	16.10^{-3}

a^* vecteur unitaire du réseau réciproque.

TABLEAU III. — *Cas des dépôts chimiques de nickel, riches en P et insuffisamment recuits.*

Raie n°	Dm/m	Nhkl observé	Ni		Ni ₃ P		Ni ₅ P ₂		Ni ₂ P	
			Nhkl calculé	hkl	Nhkl calcul.	hkl	Nhkl calcul.	hkl	Nhkl calcul.	hkl
1	61	0,1173			0,115	121			0,117	020
2	63,8	0,128			0,126	130			0,11775	011
3	73,4	0,168			0,165	301				
	75,8	0,179			0,201	040				
4	81,2	0,204			0,207	002			0,2055	021
	f									
5	84,3	0,219			0,216	231	0,214	040		
6	86,4	0,2295			0,2267	330				
					0,232	112				
7	88,2	0,2387								
8	89,7	0,2465	0,2425	002	0,242	033	0,242	033		
9	91,3	0,255			0,252	310				
					0,2579	022				
10	92,8	0,263			0,261	202	0,2625		0,26325	030
					0,266	411	0,268	204		
11	94	0,2695								
12	102	0,3142								
13	104,4	0,3275	0,323	022	0,327	150	0,328	024		
14	104,9	0,3305			0,333	312				
15	106,3	0,339								
16	111,6	0,3712			0,3667	341			0,371	131
17	118,7	0,416			0,4173	251				
18	121,3	0,4318			0,4342	332	0,429	044	0,4425	
19	132,8	0,508			0,504	260	0,510	235		
20	135	0,523			0,517	161				
21	137,8	0,5415			0,534	152				
	Large									
22	140,5	0,560					0,563	145		
	Large									
23	142,3	0,573			0,578	033				
	Large									
24	145	0,5915					0,590	262	0,588	222
	Large									
25	149,6	0,624			0,628	550	0,617	163		
	Large									
26	151	0,634			0,6359	352				
27	152,2	0,642	0,6467	222			0,643	444	0,646	132
28	154 T	0,655			0,660	062				
	Large									
29	156,7	0,6736			0,6694	071	0,670	345	0,6735	241
					0,6792	413				
30	159	0,690					0,696	460		

Structures :

Ni₅P₂c.c. a = 8,63 K.X.
a*² = 0,01342

Se limiter aux h + k + l = 2n

Ni₂P Trigonal a = 5,85 K. X.

c = 3,36 K. X.

Pas d'extinctions spécifiques.

a*² = 0,02925

c*² = 0,0885

Ni₃P tétragonal

a*² = 0,012596

a = 8,91 Å

c*² = 0,051888

c = 4,39 Å

Ni c.f.C O_h⁵ a = 3,517 Å

a*² = 0,080847

IV. — Résultats.

a) *Substance déposée à froid* (planche III) : les spectres X de la substance présentent un halo plus ou moins large, de quelques millimètres à quelques centimètres, à l'emplacement de la raie 022 du nickel. Les raies 111 et 222 apparaissent également avec une intensité moindre et une diffusion analogue.

L'état physique du dépôt — poudre ou lame — ne semble pas influencer sur l'aspect du spectre.

b) *Substance recuite 30 mn à 500° C sous vide ou en atmosphère d'azote désoxygéné.* De fines raies apparaissent (planche III).

Nous notons, après calculs convenables, la présence des raies 111, 022, 222 du Nickel. L'écart avec les raies du Nickel pur est en moyenne de 14.10—3.

Les autres raies, calculées, donnent à quelques 10—3 une correspondance acceptable avec la structure du phosphure de nickel Ni_3P .

Cependant, au cours des essais, en modifiant le temps de pose et la substance étudiée, nous avons constaté que certains clichés présentaient un nombre accru de raies sans que pour cela soit modifiée la position des raies toujours visibles. Aussi avons-nous tenté de dépouiller le spectre le plus riche en raies que nous avons pu obtenir (tableau III).

Nous constatons alors qu'avec le seul Ni_3P , quelques raies demeurent inexpliquées. Nous référant aux résultats publiés par Nowotny et ses collaborateurs (16) nous cherchons les composés binaires — dans l'ouvrage de Pearson (21) — nickel phosphore de structure connue susceptibles d'expliquer la présence de raies nouvelles. Outre Ni_3P déjà cité, nous relevons Ni_5P_2 de même structure que Ni_7P_3 cubique centré $a = 8,63$ K. X. ainsi que Ni_5P trigonal $a = 5,85$ K. X. $c = 3,36$ K. X. Les calculs conduisent au tableau III. Il est curieux d'observer que les différents phosphures de nickel donnent des raies X parfois très voisines sinon confondues.

Pour interpréter ces structures qui se présentent essentiellement avec les dépôts riches en phosphore, nous considérons que de tels clichés traduisent les effets d'un recuit insuffisant : l'équilibre final n'est pas atteint, le phosphore, déposé à l'état élémentaire, diffuse dans le nickel pour former des phosphures intermédiaires. Nous saisissons, grâce à ces spectres, la substance en pleine évolution et nous pouvons avancer l'hypothèse qu'à froid le phosphore ne se trouve pas uni au nickel sous forme de Ni_3P terme ultime de l'équilibre. L'étude de la réactivité du phosphore dans les dépôts non recuits nous permettra de préciser ce point.

C) ETUDE METALLOGRAPHIQUE

I. — Préparation.

Nous avons tenté d'accompagner l'étude aux rayons X d'observations faites au microscope métallographique, à la limite des grossissements optima, afin de rendre plus suggestives les conclusions précédentes. L'appareil utilisé est un microscope Reichert, muni d'un objectif à immersion dans l'huile de cèdre, et atteignant un grossissement de 1.500.

Les auteurs cités emploient, soit un montage délicat de la préparation sur bakélite après arrachage de l'échantillon, soit une attaque appropriée libérant le contour des grains.

Nous avons essayé une technique immédiate permise par la transparence de notre support. Dans un mélange prêt pour la réduction chimique, nous plongeons les lames porte-objet de microscope soigneusement nettoyées. Nous suivons attentivement l'apparition du dépôt métallique et retirons successivement les lames pour obtenir des épaisseurs variables. Après lavage prudent et séchage rapide nous examinons la couche semi nickelée.

II. — Substance déposée à froid (Planche I).

A cette échelle d'observation la substance semble quasi amorphe. Les alignements esquissés en divers points sont vraisemblablement dus à la trace laissée par le papier filtre ayant servi à frotter vigoureusement la plaque de verre. Les micrograins observés à la limite de résolution de l'appareil ne nous permettent pas de dire s'ils correspondent à deux phases séparées ou si le milieu est colloïdal. Cela ressortit à un problème de diffraction électronique examiné plus loin.

III. — Substance après recuit (Planche II).

a) *Préparation* : le même échantillon, sur son support, est porté 30 minutes à 500° C dans un four où circule un courant d'azote. Retiré de l'enceinte, il présente une légère oxydation superficielle que traduit une coloration de lame mince. Nous l'observons dans des conditions rigoureusement identiques à celles suivies pour l'échantillon non recuit.

b) *Résultats* : la cristallisation s'est produite. Sans aucune précaution particulière, sans aucune attaque, les deux phases apparaissent. Si en accord avec la composition des dépôts obtenus de manière analogue, nous estimons à 5 % la quantité de phosphore en masse, cela nous conduit à 35 % en masse de phosphure de nickel Ni_3P . Nous le voyons ainsi apparaître en gris sur le cliché. La solution solide de nickel apparaissant en blanc. Le rapport des surfaces correspond qualitativement à la valeur indiquée.

Comme dans le cas de la substance amorphe nous observons, à la limite de résolution de l'appareil, l'esquisse de contours gris dans les taches claires correspondant au nickel. Des micrograins se sont associés.

Notons enfin, sur les deux épreuves, la présence de taches noires aux contours nets. Elles sont aisément interprétables et témoignent de l'économie du dépôt.

N'oublions pas que nous avons surpris une lame en pleine croissance et interrompu son développement pour en faciliter l'examen microscopique.

D) MICROGRAPHIE ET MICRODIFFRACTION ELECTRONIQUES

I. — Préparation.

Il s'agit de réaliser des lames de nickel chimique de quelques centaines d'Angströms d'épaisseur.

a) *Dépôt à froid* : nous avons tenté sans succès de réaliser directement des dépôts sur les petites grilles de cuivre dont la maille est d'environ 10^{-2} mm et qui servent de porte-objet pour l'observation au microscope électronique. Dans le becher contenant la solution préparée comme il est dit au chapitre I, nous plongeons une lame porte-objet de

microscope sur laquelle nous avons disposé des grilles. Le nickel chimique se dépose en lame sur le verre, mais semble éviter les grilles de cuivre. Nous pensons à un effet de couple bimétallique pour expliquer ce phénomène.

Nous avons alors réalisé le dépôt habituel sur verre. Un courant d'eau suffit à détacher de fines lames qui flottent dans le liquide. Il convient alors de choisir les moins épaisses et de les fixer sur la grille tenue à la pince en balayant le liquide comme le ferait un filet. La surface de la lame ainsi retenue n'excède pas quelques millimètres carrés.

Après séchage aux infra-rouges, la préparation est prête pour l'examen.

b) *Dépôt recuit* : nous plaçons la lame collée sur sa grille dans un creuset plongé dans un four électrique où circule un courant d'azote désoxygéné et portons l'ensemble à 500° C durant environ 30 minutes. Après refroidissement l'observation peut se faire dans les conditions habituelles.

II. — L'appareil.

C'est un microscope électronique O P L de type électromagnétique.

L'appareil permet la microdiffraction électronique sur des pages choisies au cours de l'examen micrographique et limitées par des diaphragmes de sélection. La tension d'accélération était, dans nos observations, de 75 K. V. Les clichés de microdiffraction ont été pris avec un diaphragme de sélection limitant le champ à 5 microns.

III. — Résultats.

a) *Substance déposée à froid* : la micrographie (Planche IV) correspond à un grossissement de 21.000. Elle présente des parties claires correspondant à des vides dans la substance. Les parties les plus sombres, moins transparentes aux électrons, pourraient correspondre à du nickel.

Il semble difficile d'interpréter la différence de teinte des parties grisées. On peut incriminer une différence d'épaisseur mais les contours des éléments diffractants sont nets, cette apparence pouvant être interprétée par la grande profondeur de champ du microscope électronique.

La microdiffraction électronique (Planche V) révèle sans ambiguïté que la substance est microcristalline. La structure est cubique, à faces centrées, étant donné le rapport des diamètres des anneaux de diffraction.

En effet la figure 6 donne les cercles de diffraction. Si nous supposons une structure cubique à faces centrées il y a extinction des raies pour lesquelles h, k, l ne sont pas de même parité soit :

1 1 1
2 0 0
2 2 0
2 2 2
1 1 3

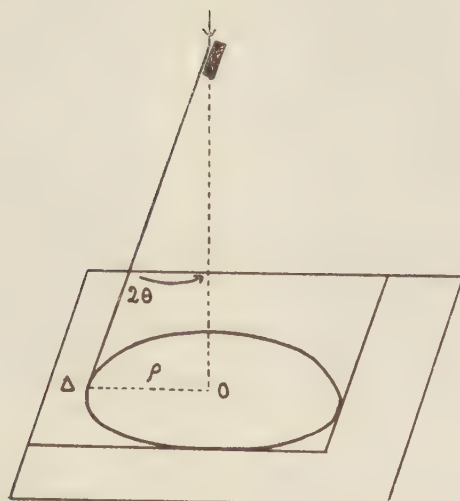


Figure 6 : Principe de l'obtention des cercles de diffraction électronique.

Partons de la loi de Bragg $N \ hkl = \frac{1}{d^2} = \frac{4 \sin^2 \theta \ hkl}{\lambda^2}$

Pour θ petit $\rho \simeq 2 \alpha \theta \ N \ hkl = \beta \ \theta^2 = a^2(h^2 + k^2 + l^2)$
et finalement

$$\frac{\rho}{\rho_0} \sqrt{\frac{h_1^2 + k_1^2 + l_1^2}{h_0^2 + k_0^2 + l_0^2}}$$

$\frac{\rho}{\rho_0}$ calculés $\sqrt{4/3} = 1,155$ $\sqrt{8/3} = 1,63$ $\sqrt{12/3} = 2$ $\sqrt{11/3} = 1,92$

diamètres des cercles en mm
(mesurables sur le cliché): 21 25,2 36 42 56

$\frac{\rho}{\rho_0}$ mesurés $42/36 = 1,165$ $42/25,2 = 1,665$ $42/21 = 2$

La conclusion est ainsi légitimée. L'appareil étant en cours d'étalonnage la mesure des valeurs absolues des paramètres n'est pas suffisamment précise.

b) Substance recuite:

La micrographie (Planche VI) correspond à un grossissement de 3.000, limite inférieure des possibilités de l'appareil. L'évolution cristalline est en cours. Elle semble nettement différente de celle observée au microscope optique. On peut rapprocher cette observation de celle faite aux rayons X où la diffusion du phosphore dans le nickel se traduit par la formation de phases intermédiaires. L'équilibre final n'est pas atteint. Les cristaux de nickel, abondants, sont à contours nets.

Le cliché de microdiffraction électronique (Planche VII) présente une modification dont une partie peut être attribuée à l'apparition des phases correspondant aux phosphures. Comme précédemment il est facile de montrer que subsiste une phase cubique à faces centrées en

faisant le rapport des rayons des anneaux :

diamètre des anneaux en mm	18	21	30	35	47	51
$\frac{\rho}{\rho_0}$ mesurés	1,165	1,66				1,95
	(2 fois)	(2 fois)				
$\frac{\rho}{\rho_0}$ calculés	1,155	1,63	2			1,92

Cependant la phase cubique à faces centrées paraît très différente dans les deux cas et l'absence de mesures absolues nous interdit sur ce point toute interprétation autre que qualitative.

E) CONCLUSION

Les divers moyens utilisés pour tenter de définir la structure des dépôts chimiques de nickel définissent des investigations à des échelles très différentes.

Deux séries de méthodes sont à comparer : les micrographies, la diffraction.

Substance déposée à froid : au grossissement 1.500 la limite de résolution de l'appareil ne permet pas de dire si la substance est colloïdale ou microcristalline. Au grossissement 21.000 des contours de grains apparaissent nettement. Leur dimension est d'environ quelques centaines d'Angströms.

La diffraction des rayons X conduit à penser que la structure est celle d'un corps quasi amorphe. La microdiffraction électronique définit sans ambiguïté une structure microcristalline qui semble être celle du Nickel. Il n'est pas possible, cependant, quels que soient les moyens utilisés de dire sous quelle forme apparaît le phosphore dans ces dépôts.

Des arguments chimiques nous permettront d'édifier une hypothèse tentant de répondre à cette question.

Substance ayant subi un recuit : le microscope optique, au grossissement indiqué, traduit de façon saisissante l'organisation et la différenciation cristallines. L'équilibre final n'est pas toujours atteint. Plusieurs phosphures peuvent apparaître.

La diffraction des rayons X les confirme pleinement par l'apparition de fines raies et leur position relative correspond de façon convenable à la présence à l'équilibre des phases Ni_3P et Ni . Il paraît hasardeux de discuter les formules proposées par Scholder (17) et reprises par Gorbunova et Nikiforova (5). Elles semblent bien avoir été établies par voie chimique. Nous ignorons en effet les paramètres des phosphures proposés par eux Ni_2P_3 , Ni_2P_4 , Ni_2P_5 .

Dans le spectre X du Nickel les 3 raies 002, 111, 222 conduisent à des N calculés différents des N observés de plus du centième. Cet écart notable entre la théorie et l'expérience nous amène à examiner plus soigneusement la phase Ni apparue après chauffage.

Il semble difficile d'admettre, du seul point de vue thermodynamique, qu'une phase de Nickel pur puisse se séparer de la phase phosphure de Nickel, des traces de phosphore doivent subsister dans le réseau du Nickel, en modifier légèrement les paramètres et probablement les propriétés magnétiques.



PLANCHE I : Dépôt non recuit sur lame de verre
G = 1.500

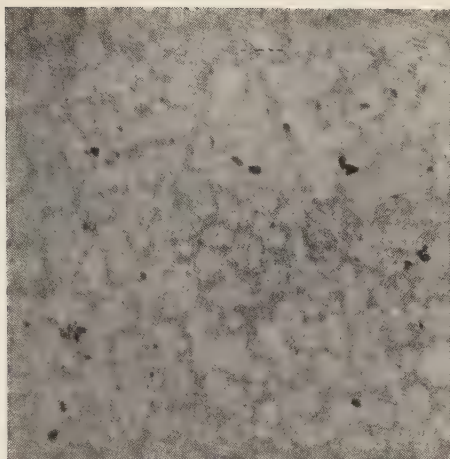


PLANCHE II : Dépôt précédent recuit
30 minutes à 500° G = 1.500

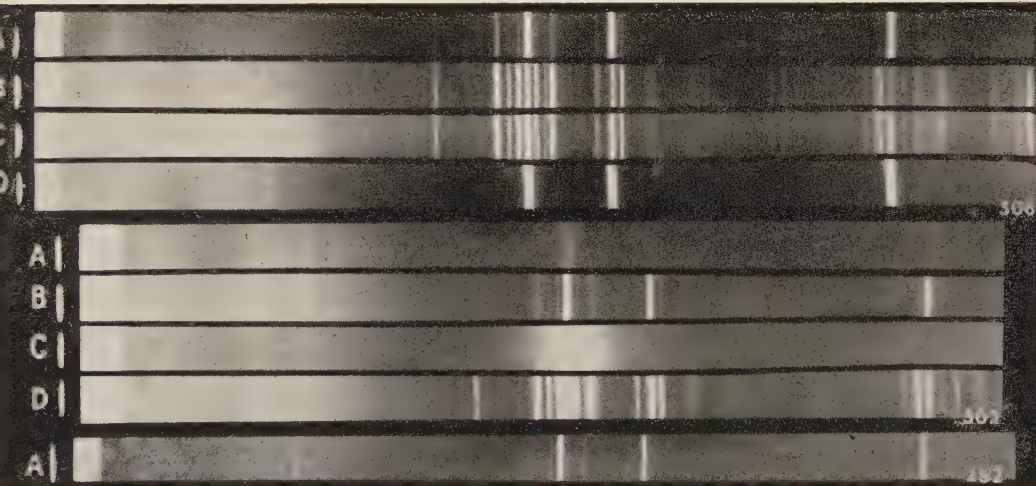


PLANCHE III : Spectres de raies X

306 A: Substance après recuit 4,02 % P
 B: » 12,08 % P (raies calculées au tableau II)
 C: » 10,57 % P
 D: Nickel Merck

302 A: Substance non recuite { 4 % P 70° C 1/2 O, 1/2 R, 1 T
 B: la même après recuit {
 C: substance non recuite { 12 % P 20° C 1/4 O, 3/4 R, 1 T
 D: la même après recuit {

252 A: substance après recuit 4 % P (raies calculées au tableau I)

Dans la substance non recuite l'augmentation du taux de phosphore entrave l'organisation cristalline (comparer 302 A et C)).

Dans la substance recuite cette augmentation se traduit par l'accentuation des raies de Ni_3P par rapport à celle de Ni (comparer 306 A et B)).

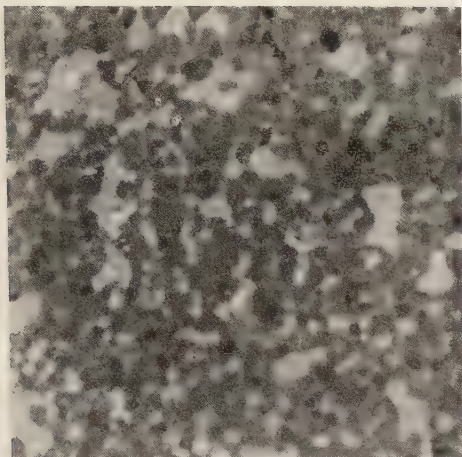


PLANCHE IV : micrographie électronique
lame non recuite $G = 21.000$

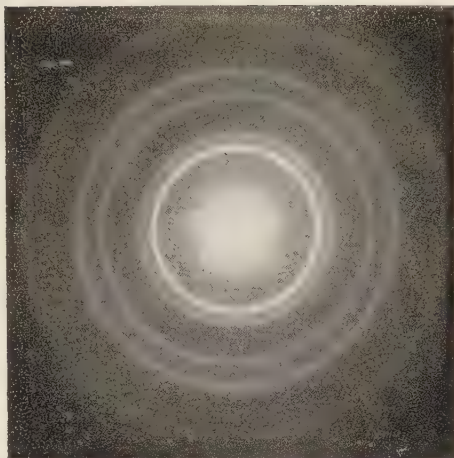


PLANCHE V : Microdiffraction électronique
de la même substance.

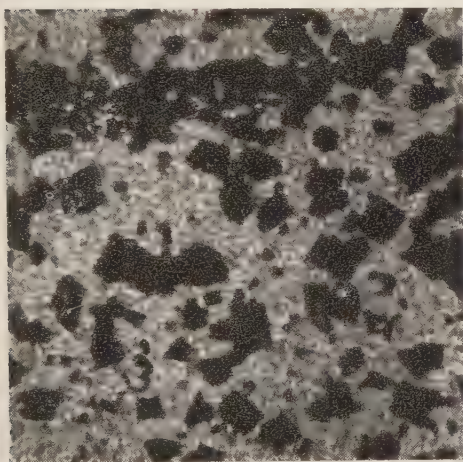


PLANCHE VI : Micrographie électronique
lame recuite $G = 3.000$.

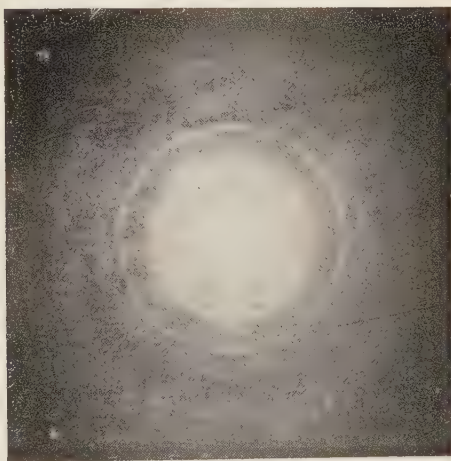


PLANCHE VII : Microdiffraction électronique
de la même substance.

La position des raies X de la substance non recuite et la structure déterminée par microdiffraction électronique inclinent à penser qu'existent des microcristaux de Nickel.

Il convenait donc de comparer les raies du Ni préparé chimiquement à celles obtenues après chauffage. Une première série de comparaisons révéla une légère augmentation de N observé c'est-à-dire une légère diminution du paramètre correspondant. Mais pour des essais courants les pointés se font sur l'axe d'une raie dont la largeur peut atteindre un millimètre.

Les conclusions sont ainsi purement qualitatives. Les planches (III) permettent de comparer le spectre du Nickel Merck considéré comme une substance pure à ceux du dépôt chimique simple (raies diffuses) et du même dépôt recuit 20 minutes à 500° C (raies fines). L'intensité relative des raies de la solution solide phosphore nickel et celle des phosphures étant fonction de la richesse en phosphore de l'alliage initial.

Le diagramme complet Nickel Phosphore étudié plus haut permet d'admettre l'existence d'une solution solide sursaturée de Phosphore dans le Nickel. Le chauffage sous vide à 500° C du dépôt chimique provoque en quelques minutes la cristallisation de la substance. L'état métastable du faux solide est rompu. Le refroidissement poursuivi sans précautions particulières provoque, par un phénomène de trempe, l'apparition d'un nouvel équilibre métastable : des traces de phosphore restent dissoutes dans le nickel solide. Un refroidissement infiniment lent après un long chauffage à 500° C permettrait sans doute de faire cesser cette sursaturation, à peine décelable par les rayons X, mais que nous tenterons d'atteindre par des investigations magnétiques. La microdiffraction électronique s'accorde qualitativement avec ces phénomènes.

CHAPITRE III

PROPRIÉTÉS MAGNÉTIQUES

Il semble qu'aucune étude systématique des propriétés magnétiques du nickel chimique n'ait été publiée jusqu'à ce jour. Il nous a paru intéressant d'examiner sous ce point de vue le comportement des dépôts.

Toutes les mesures ont été faites à l'Institut de Physique de Nancy, au laboratoire de M. le Professeur Chevallier.

Nous examinerons successivement :

- le principe des méthodes de mesure;
- les résultats.

A) Les mesures magnétiques

Nous empruntons à R. Chevallier, J. Bolfa et S. Mathieu (22) les passages suivants :

I. — *Loi d'aimantation isotherme. Principe d'une mesure.*

Les mesures magnétiques ont été effectuées à l'aide d'une balance de translation décrite dans un mémoire antérieur (Chevallier, 1953) (23) auquel nous renvoyons pour les détails. Nous nous limitons aux principes.

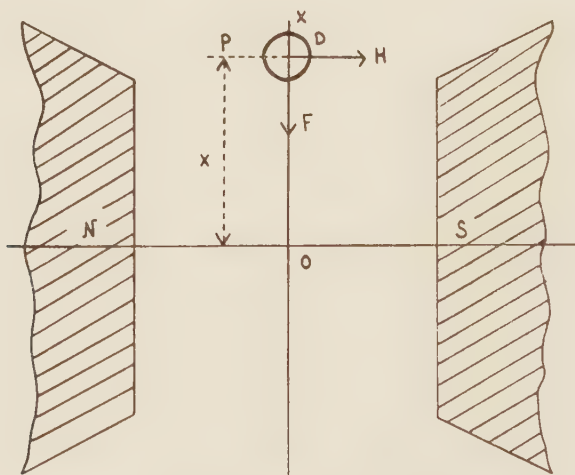


Figure 7 : Champ magnétique d'un électro-aimant.

Le champ magnétique est créé par un électro-aimant de pôles N, S (fig. 7). La valeur absolue de ce champ H a une distribution qui admet un plan de symétrie de trace Ox; elle est maximum au centre O et diminue quand on s'en éloigne. Si la substance est placée en P dans le plan de symétrie, elle prend sous l'action de H un moment Magné-

tique $\mathcal{M}$ et se trouve soumise de ce fait à la force classique :

$$(1) \quad F = \mathcal{M} \frac{\partial H}{\partial x}$$

On mesure la force F en la compensant par l'attraction qui s'exerce entre deux bobines parcourues par des courants connus, c'est-à-dire à l'aide d'un dynamomètre électrique. Quant au champ H , on le déduit d'une mesure de flux au galvanomètre balistique. Reste à connaître $\frac{\partial H}{\partial x}$.

Sa détermination se fait à l'aide d'une substance étalon, le pyrophosphate de manganèse, dont le coefficient d'aimantation a la valeur connue :

$$\chi_{20^\circ \text{ C}} = 102,4 \cdot 10^{-4}$$

Une masse m' de cette substance étant placée en P dans le champ H , son moment sera :

$$\mathcal{M}' = m' \chi H$$

Connaissant la force F' subie par m' , on déduit de la relation (1)

la valeur du gradient $\frac{\partial H}{\partial x}$ au point P . Dès lors si nous substituons au pyrophosphate une masse m de substance inconnue, la mesure de F fournira le moment $\mathcal{M}$ actuel ou l'aimantation spécifique

$$\sigma = \frac{\mathcal{M}}{m}$$

Cela revient à écrire

$$\sigma = \frac{F}{F'} \frac{m'}{m} \chi H$$

ce qui démontre que la détermination de σ comporte seulement des mesures de forces, de masses et de champ. En faisant varier H , on obtient la loi d'aimantation $\sigma(H)$ à la température d'observation, donnée fondamentale pour une espèce magnétique.

Pratiquement les mesures se font en un point P fixe, le point où $H \frac{\partial H}{\partial x}$ est maximum, ce qui facilite le réglage de position. Le plus grand champ utilisé dans ces recherches fut de 6.500 gauss environ.

II. — La saturation à 20° C .

L'interprétation des mesures est compliquée du fait que la substance à étudier n'est pas compacte mais pulvérulente. Le champ H' intérieur à la poudre est donc différent du champ H appliqué sauf pour les substances faiblement magnétiques quand le champ démagnétisant est négligeable à l'intérieur d'un grain. S'il s'agit d'un ferromagnétique nous n'avons aucun moyen de passer de H à H' et la loi $\sigma(H)$ est sans intérêt. Nous ne retiendrons que la saturation σ_∞ à 20° C , valeur de σ pour H ou $H' = \infty$.

Cette saturation est indépendante de la forme des grains et de l'agglomérat, elle est caractéristique de la substance étudiée. Mais comment arriver à cette constante ? Dans un champ de 7.000 gauss cette saturation n'est pas atteinte et pour l'obtenir il faut extrapoler la loi

d'aimantation. P. Weiss a montré à plusieurs reprises que la loi d'approche de la saturation était de la forme hyperbolique :

$$\sigma = \sigma_{\infty} \left(1 - \frac{a}{H'}\right)$$

où H' est le champ intérieur à la substance. Ici H' nous est inconnu en toute rigueur parce que la substance est pulvérisée. Mais l'expérience montre que si H désigne le champ appliqué, la loi σ ($1/H$) pour les champs supérieurs à 3.000 gauss est également rectiligne. Voici les résultats pour une magnétite très pure de Kirunavaara pulvérisée et mesurée par cette méthode :

Approche de la saturation (Magnétite pulvérisée)

H gauss	1/H	σ UEM
3.570	$2,80 \cdot 10^{-4}$	85,4
4.820	2,08 »	87,2
5.740	1,74 »	88,0
6.420	1,56 »	88,6

Les points sont portés sur la figure. Ils se placent bien en ligne droite. L'extrapolation jusqu'à $H = \infty$ ($1/H = 0$) fournit :
 $\sigma_{\infty} 20^{\circ} \text{ C} = 92,5 \text{ UEM}$

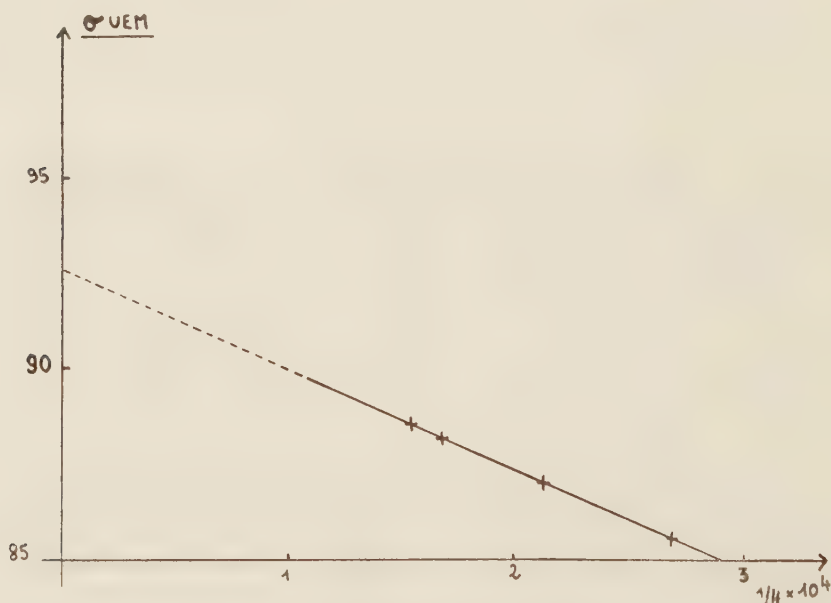


Figure 8 : Loi de Weiss.

Le nombre qui résulte du mémoire de Weiss et Forrer est :

$$\sigma_{\infty} 20^{\circ} \text{ C} = 93,2 \text{ UEM}$$

L'accord est excellent et légitime la méthode d'extrapolation proposée.

III. — *Energistrement thermomagnétique.*

A côté des mesures absolues, nous avons employé un deuxième mode d'investigation, de caractère plutôt qualitatif, mais fort commode pour renseigner sur les propriétés thermomagnétiques des roches et pour fixer leur point de Curie. Nous rappellerons le principe de l'appareil et pour les détails on se reportera à l'article de 1932 (Chevallier) (24).

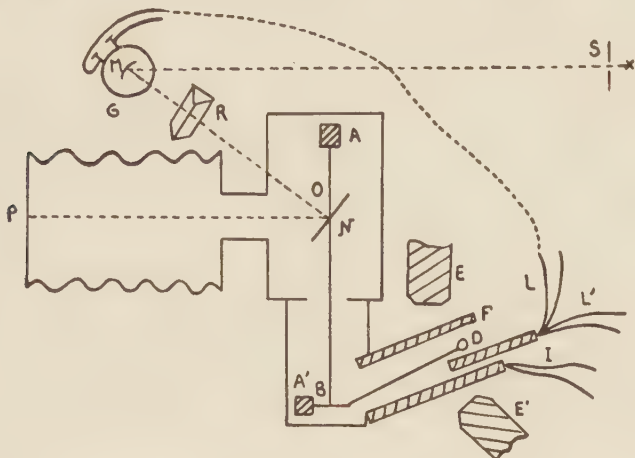


Figure 9 : Enregistreur thermomagnétique.

Enregistreur thermomagnétique.

La figure 9 est le schéma de l'instrument. Le fléau AB d'une balance de torsion suspendue en O à un fil de cuivre est amorti par des palettes immergées dans l'huile. La substance, en général oxydable, est enfermée dans une ampoule D en pyrex ou en quartz vidée d'air et scellée au chalumeau. Elle est fixée à l'extrémité du bras ABD de la balance de torsion et elle se meut à l'intérieur d'un four F, entre les pôles EE' d'un électro-aimant. Deux couples thermo-électriques LL' pénètrent dans le four: L est fermé sur le galvanomètre G, L' sur un pyromètre où on lit la température. Quand l'électro-aimant est excité, D est attiré et le fléau tourne proportionnellement au moment magnétique pris par la substance dans le champ à la température du four. D'autre part le faisceau lumineux qui tombe sur M tourne dans un plan horizontal. Il traverse le prisme à réflexion totale R, dont la face hypoténuse fait un angle de 45° avec l'horizon, ce qui transforme le mouvement horizontal en un déplacement vertical. Enfin ce faisceau se réfléchit sur le miroir plan N porté par le fléau et vient former sur la plaque P un point lumineux. On comprend que ce point se déplace dans les directions horizontale et verticale à peu près proportionnellement au moment M et à la température ($t - 20$) respectivement: il décrit donc la courbe M (t) qu'on enregistre sur une plaque photographique. Pour avoir la température exacte, on suit la marche au pyromètre et l'on interrompt périodiquement le faisceau lumineux de 100 en 100 degrés. Le début des coupures correspond aux températures suivantes:

100 200 300 400 500 620 ° C

à moins d'indications contraires.

La température croît vers la gauche.

La chute où le moment s'annule fournit très exactement le point de Curie.

La photographie porte en général deux courbes, l'aller et le retour (températures croissantes et décroissantes respectivement).

Suivant les cas le champ magnétique appliqué à l'aller est maintenu ou supprimé au retour. Les figures en fournissent deux exemples.

B) Résultats des mesures magnétiques.

Analyse thermomagnétique.

I. — But.

Les constantes magnétiques nous donnent d'importants renseignements car elles dépendent de la proportion de phosphore contenu dans le nickel, de la liaison de ces deux éléments et de la structure cristalline des composés formés. L'étude thermomagnétique des précipités nous fournit d'abord un premier départ.

II. — Enregistrement thermomagnétique.

a) *Observations qualitatives* : suivant les circonstances de la précipitation, le composé obtenu peut présenter tous les degrés de ferromagnétisme. En principe il est d'autant moins ferromagnétique que la température de préparation est plus basse et que la quantité d'hypophosphite est plus grande pour une quantité donnée de sel de nickel.

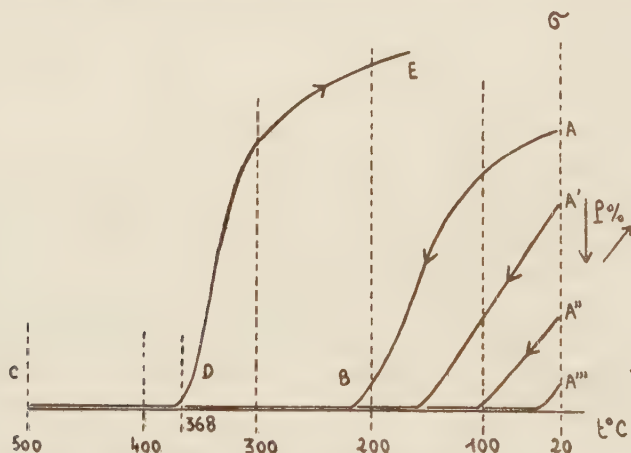


Figure 10 : Analyse thermomagnétique du nickel chimique.

b) *Observations quantitatives* (figure 10) : le précipité bien séché est enfermé sous vide dans une ampoule de pyrex et enregistré suivant la technique décrite plus haut. Pour un courant fixé dans l'électroaimant, la déviation initiale correspond à AA'A''A''' suivant l'intensité des propriétés magnétiques.

1) *Chauffage* : quand la température croît la déviation diminue (courbe AB) et le ferromagnétisme disparaît à une température d'autant plus basse que la substance initiale est moins magnétique. On a tracé sur la figure quatre courbes AA'A''A''' auxquelles correspondent les températures de disparition 220°, 150°, 100°, 30°. La décroissance du ferromagnétisme avec la température est continue comme pour une solution solide hétérogène et l'on ne saurait parler d'un point de Curie.

A partir du point B continuons à faire croître la température. Le spot décrit l'axe. Nous allons ainsi jusqu'à 500° puis nous revenons sur nos pas.

2) *Refroidissement* : à 370° environ la courbe se détache de l'axe et suit le trajet DE. Cette nouvelle courbe thermomagnétique est maintenant réversible, c'est-à-dire qu'elle ne change pas quand la substance parcourt les températures d'abord croissantes puis décroissantes.

c) *Interprétation* : la substance originale est donc instable; un chauffage à 500° la transforme et la stabilise.

L'ensemble des recherches montre que cette substance originale est composée d'un mélange de nickel et de phosphore même quand elle est très magnétique. L'aimantation σ dans un champ magnétique donné est d'autant plus faible que la proportion de phosphore est plus grande (AA'A''A'''). La température de disparition du ferromagnétisme varie dans le même sens. Elle ne dépasse pas 250° C mais peut descendre au-dessous de 20° C comme il résulte des courbes d'aimantation.

Par chauffage jusqu'à 500° C la substance originale cristallise en deux phases : l'une est le phosphure de nickel Ni_3P où entre tout le phosphore, l'autre est du nickel à peu près pur. Comme Ni_3P n'est pas ferromagnétique nous devons observer après chauffage à 500° C la courbe thermomagnétique du Nickel. En fait la disparition du ferromagnétisme (point D) se présente à une température sensiblement constante :

$$\theta = 370^\circ$$

mais la courbe thermomagnétique n'offre pas de discontinuité véritable, son inclinaison varie continuellement pour atteindre ce point.

d) *Discussion* : afin de comparer à la courbe du nickel pur fournie par le même appareil avec la même échelle, nous avons enregistré divers échantillons de nickel compact, entre autres un provenant de la décomposition du nickel carbonyle. La courbe obtenue figure 11 présente un point de Curie très brutal. La chute est si brusque que la balance de torsion continue à osciller avant que le spot ne s'arrête

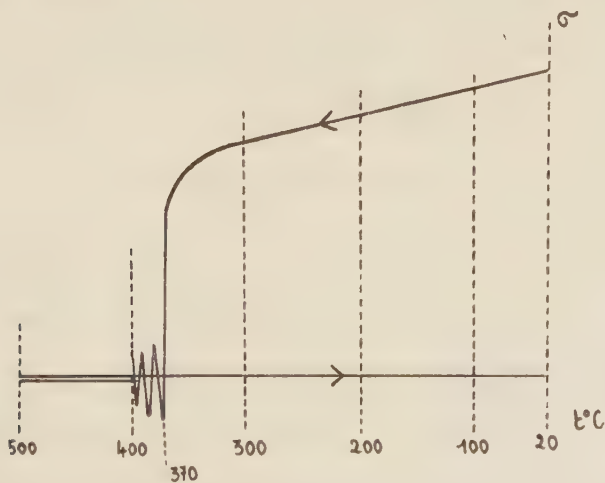


Figure 11: Analyse thermomagnétique du nickel pur et compact.

sur l'axe. La température de la chute est très constante :

$$\theta' = 372^\circ$$

donc identique à celle observée plus haut. Le spot décrit l'axe au retour parce que le champ magnétique a été supprimé.

Le nickel provenant de la substance originale est dans un état de division, qui explique la différence entre les deux courbes thermomagnétiques. Il n'est pas impossible que la présence d'une trace de phosphore contribue également à les différencier.

Au point de vue de la valeur absolue de θ , nous noterons que le point de Curie adopté par Weiss à partir du phénomène magnétocalorique est à peu près

$$\theta'' = 360^\circ$$

Mais les nombres mesurés directement par divers auteurs sont très aberrants (cf. Pascal, (25)). Ils vont de 345 à 375° . On a supposé des variations allotropiques, etc... Cela montre que la détermination précise de cette constante est délicate. Il est d'ailleurs possible que notre échelle de température soit un peu trop élevée. De toutes façons notre mesure n'est pas très précise, 10° C correspondant à 1 mm sur l'axe des températures.

C) Mesures absolues d'aimantation

I. — But.

Les enregistrements thermomagnétiques, en nous fournissant l'allure des variations d'aimantation en fonction de la température à champ constant, nous ont permis de mettre en évidence l'absence de nickel libre dans la substance originale et la présence de cette phase dans la substance recuite.

Le dosage chimique du phosphore nous permettra de déterminer la proportion de ce constituant.

Les mesures absolues d'aimantation en champ magnétique variable à la température constante de 20° C nous donneront son aimantation à saturation que nous pourrons comparer à celle du nickel compact.

Le fait que les champs intérieurs et extérieurs sont différents enlève tout intérêt aux lois d'aimantation complètes. Nous ne retiendrons que les aimantations à saturation c'est-à-dire dans un champ infini :

$\sigma \propto$ pour la phase solide originale,

$\sigma' \propto$ pour le mélange provenant du recuit à 500° C dans le vide de la substance originale.

En première approximation nous substituerons parfois aux quantités précédentes :

σ_1 aimantation de la phase solide originale } dans un champ exté-
 σ'_1 aimantation du mélange recuit } rieur de 6.420 gauss.

Nous avons montré antérieurement comment nous obtenions ces diverses grandeurs. Dans le cours de cette thèse, elles sont exprimées uniformément en U.E.M.

Le détail des préparations a été indiqué au chapitre I, § B I-II. Les notations adoptées sont les mêmes.

II. — Recherche des facteurs influant sur les propriétés magnétiques.

1) Aspect physique du précipité. Lames et poudre : dans des conditions initiales apparemment constantes, il arrive que le précipité se

présente tantôt sous forme de poudre noire, tantôt sous forme de lames brillantes, ou les deux à la fois.

Des essais répétés (tableau 1) nous ont montré que les propriétés magnétiques étaient les mêmes dans les deux cas. Nous avons étudié au chapitre I les conditions d'obtention de ces deux formes de dépôts.

2) *Etat de division* : une lame indéfinie de nickel d'épaisseur e se comporte comme du nickel compact pour $e > 500 \text{ \AA}$ soit $0,05 \mu$.

L'aimantation à saturation vaut alors σ_{∞} , $20^{\circ} \text{ C} = 55 \text{ UEM}$. L'épaisseur des lames obtenues est très supérieure à cette valeur et le diamètre des grains dans la poudre doit être de même ordre que l'épaisseur des lames. Rappelons que nous avons trouvé pour les lames une épaisseur moyenne de $2.000 \text{ \AA}$ et un diamètre moyen des grains de poudre de l'ordre du micron. Mais ces lames constituées par un mélange de cristaux de nickel ne représentent pas une phase nickel continue et l'on ne peut pas conclure de l'épaisseur des lames à l'état de division de cette phase.

Il est donc possible que la différence entre la saturation observée 51 et la saturation du nickel compact 55 tienne à cette extrême division, qu'un recuit à 500° ne suffirait pas à faire disparaître.

3) *Homogénéité* : nous avons signalé qu'en toute rigueur les précipités sont magnétiquement hétérogènes. Nous avons extrait de la substance 22 formée de lames non magnétiques une trace de poudre très magnétique ($\sigma_1 = 19$). Mais sa masse est si faible qu'elle doit intervenir très peu dans les moyennes. Aussi considérons-nous les précipités comme pratiquement homogènes.

4)) *Reproductibilité* : il est très difficile de réaliser deux fois de suite une préparation dans des conditions identiques.

La reproductibilité est donc médiocre et tous les nombres portés dans les tableaux sont des moyennes.

5) *Température de précipitation* : c'est un facteur qui joue un rôle considérable dans la constitution du précipité. Il faut donc fixer cette température rigoureusement pour pouvoir comparer les propriétés magnétiques des divers essais.

La précipitation se fait dans le thermostat décrit au chapitre I. A 0° C le mélange eau glace fondante a parfaitement réalisé la transformation isotherme.

6) *Proportion relative des solutions génératrices.*

7) *Proportion relative des solutions tampon.*

8) *Le rôle du catalyseur.*

III. — Etude empirique de l'influence de ces facteurs.

1) *Poudre et lames. Reproductibilité. Rôle du catalyseur* : nous avons groupé dans le tableau 1 un ensemble de résultats qui éliminent l'influence d'un certain nombre de facteurs.

TABLEAU 1

N° de l'essai	POUDRE		LAMES		Nombre de gouttes de catalyseur
	orig. σ_1	recuit σ'_1	orig. σ_1	recuit σ'_1	
43	19,4	37,0	23,8	34,0	10
45	21,4	37,3	21,3	34,3	10
46	22,4	38,2	22,4	33,6	15
47	»	34,0	20,8	35,7	15
48	»	»	21,0	35,7	5
49	23,3	38,3	»	»	3
Moyennes	21,6	35,4	21,9	34,7	

Les essais du tableau ont été effectués en thermostat à température définie : 70° C. Les proportions relatives du sel de nickel, de l'hypophosphite de sodium et de l'acétate de sodium tampon ont été maintenues constantes : 1/2 O, 1/2 R, 1 T.

Le nombre de gouttes de catalyseur a seul varié.

Certains essais ont fourni une poudre, d'autres des lames.

Le tableau montre que les propriétés magnétiques sont indépendantes de cet aspect physique et de la quantité de catalyseur. Il montre de plus que la reproductibilité est bonne à 70°. Quand la préparation se fait à basse température elle est beaucoup moins satisfaisante.

Cette moins bonne reproductibilité à froid pourrait trouver son explication dans l'évolution particulière des substances riches en phosphore soumises au recuit. Le taux de phosphore augmente dans les dépôts obtenus à basse température. Le recuit, toujours conduit dans les mêmes conditions, ne permet pas, dans ce dernier cas, d'obtenir l'équilibre final Ni - Ni₃P. De là, une plus grande dispersion dans la valeur de l'aimantation

2) *Influence de la proportion de tampon*: à des volumes égaux de solution génératrice on a ajouté des quantités croissantes de tampon. La température de préparation est restée constante: 70° C. Le nombre de gouttes de catalyseur n'a pas varié. Les résultats sont consignés dans le tableau 2.

TABLEAU 2

PROPORTIONS			σ_1	σ'_1
O	R	T		
1/2	1/2	0	4,0	23
1/2	1/2	1/4	9,6	»
1/2	1/2	1/2	14,3	»
1/2	1/2	1	19,4	37,4
1/2	1/2	2	20,1	36,6
1/2	1/2	3	24,6	36,5

Solution génératrice
(volume unité)

L'influence de la proportion de tampon est donc considérable. L'aimantation σ_1 de la substance originale croît constamment quand on augmente la quantité de tampon. Il en est de même de σ'_1 , ce qui sera interprété dans la suite. Pour ne pas compliquer les recherches nous adopterons pour les essais suivants un volume de tampon égal au volume total des solutions génératrices.

3) Influence de la température et des proportions relatives des solutions génératrices.

TABLEAU III

Températures de préparation.

O	R	T	0°		20°		30°		50°		70°		90°	
			σ_1	σ'_1	σ_1	σ'_1	σ_1	σ'_1	σ_1	σ'_1	σ_1	σ'_1	σ_1	σ'_1
0,12	0,88	1	0	7,5	0	12,2	»	»	»	»	»	»	»	»
1/4	3/4	1	0	10,2	0	10,7	0	18,1	10,3	29,4	17,8	33,5	20,7	35,4
1/2	1/2	1	»	»	0	19,0	0	20,4	15,2	32,8	21,8	36,2	28,4	37,0
3/4	3/4	1	»	»	16	34,0	19,5	34,8	26,7	39,6	30,4	40,2	35,9	41,9

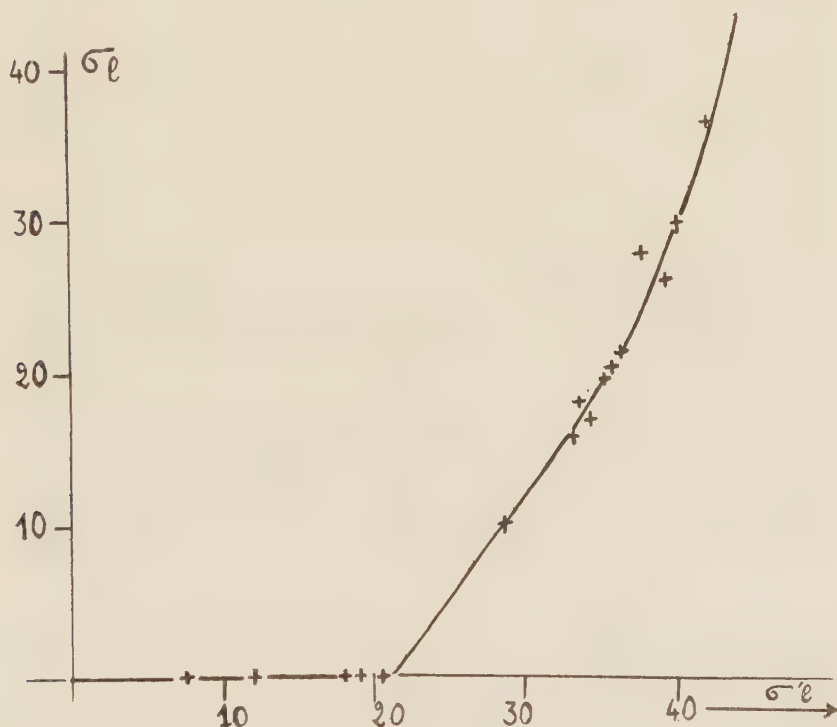


Figure 12 : $\sigma_1 = f(\sigma'_1)$ du nickel chimique.

Les propriétés des nombres du tableau apparaissent nettement sur le graphique ci-contre. On a porté σ'_1 en abscisse et en ordonnée la valeur de σ_1 correspondant (figure 12) .

a) *Constatations* : tant que σ'_1 est inférieure à 21 la valeur de σ_1 est nulle, le précipité n'est pas magnétique à la température de 20° C.

Quand σ'_1 dépasse 21, σ_1 croît avec lui et se présente comme une fonction définie de cette variable, indépendante de la température de préparation et des proportions relatives des solutions génératrices. La loi de croissance est presque linéaire.

b) *Intérêt* : cette propriété est remarquable. L'aimantation σ_1 de la substance originale dépend de sa constitution et de sa structure physiques. Rien n'empêche que le même σ_1 soit attribuable à plusieurs types de substances qui par recuit donneraient des mélanges différents par suite des σ'_1 variables. Il n'en est rien σ_1 caractérise une solution solide d'un type défini qui conduit par recuit à un mélange défini. Les études chimique, micrographique, radiographique, conduisent à considérer la phase précipitée comme un mélange homogène de nickel et de phosphore, amorphe ou en cristaux submicroscopiques. Le recuit transforme ce mélange en deux phases cristallisées : un phosphure Ni_3P non magnétique et une phase nickel compacte pouvant contenir une trace de phosphore dont les propriétés magnétiques doivent se rapprocher des constantes connues du nickel.

Cette vérification sera développée plus loin. Mais on peut dès maintenant interpréter l'allure du graphique. Dans la région $\sigma'_1 < 21$ le point de Curie de la solution solide est inférieure à 20° C. Et l'aimantation σ_1 mesurée à cette température est nulle. A partir de $\sigma'_1 = 21$ ce point de Curie s'élève de plus en plus au-dessus de 20° C et σ_1 croît de plus en plus avec σ'_1 .

4) *L'aimantation à saturation de la phase nickel dans la substance recuite.*

a) *Nécessité d'introduire cette grandeur* : Σ^∞ : nous n'avons introduit le long des paragraphes précédents que les aimantations dans un champ de 6.420 gauss : σ_1 pour la substance originale, σ'_1 pour la même substance recuite. Ces deux constantes suffisent pour comprendre qualitativement la marche des réductions.

Mais pour exprimer quantitativement les faits et comparer les propriétés magnétiques des phases à celles du nickel compact il faut introduire les aimantations à saturation à 20° C déterminées comme on l'a indiqué ci-dessus, soit σ^∞ pour la substance originale, σ'^∞ pour la substance recuite, l'une et l'autre rapportées à 1 gr du mélange. La saturation σ'^∞ sera seule utilisée. Elle figure dans le tableau 2 (1^{re} colonne) pour les essais déjà étudiés dans le tableau 1.

b) *Mode de calcul de Σ^∞* : voici comment nous conduirons la vérification : les précipités contiennent du nickel et du phosphore en faible quantité (moins de 1/10). Dans la substance originale le type de liaison de ces deux éléments est inconnu, mais ils forment une phase unique colloïdale ou en cristaux submicroscopiques. Le recuit à 500° amène la formation des deux phases bien cristallisées. Tout le phosphore entre dans le phosphure de nickel Ni_3P et le reste du nickel

TABLEAU IV. — Aimantation à saturation de la phase nickel dans la substance recuite.

Proportions		0°			20°			30°			50°			70°			90°		
		$\sigma' \infty$	P%	$\Sigma \infty$	$\sigma' \infty$	P%	$\Sigma \infty$	$\sigma' \infty$	P%	$\Sigma \infty$	$\sigma' \infty$	P%	$\Sigma \infty$	$\sigma' \infty$	P%	$\Sigma \infty$	$\sigma' \infty$	P%	$\Sigma \infty$
O	R	T																	
0,12	0,88	z1	8,0	11,7	36,4	12,6	11,1	48,8	»	»	»	»	»	»	»	»	»	»	»
1/4	3/4	1	10,7	11,2	42,1	10,9	11,1	41,0	19,3	9,0	48,5	30,9	6,1	52	35,2	4,7	50,6	37,4	52,3
1/2	1/2	1	»	»	»	19,5	9,1	49,4	22,1	8,6	51,5	34,3	5,0	51,5	38,5	3,9	52,0	39,5	47,5
3/4	1/4	1	»	»	»	35,8	4,4	50,9	36,8	3,9	50,7	42,0	3,1	52,8	42,2	2,4	50,4	44,6	51,4
Moyen				39,2				49,7											
								50,2									51,0		50,4

demeure libre ou peut être allié à une trace de phosphore. Ayant dosé le phosphore dans un composé on en déduit la proportion de phosphore Ni_3P et par différence la quantité de nickel libre. Comme Ni_3P n'est pas magnétique, la saturation σ_∞ rapportée au mélange permet le calcul de la saturation de la phase nickel Σ_∞ , qu'on peut alors comparer à la saturation connue du nickel compact, soit :

$$\sigma_\infty, 20^\circ \text{ C pour le nickel} = 55 \text{ UEM.}$$

Exemple : considérons par exemple la substance : (1/2 O, 1/2 R, 1 T à 70°) on trouve par dosage une proportion de phosphore : P % = 3,9.

Si tout ce phosphore est engagé dans le phosphore Ni_3P , comme
 $\text{P} = 31 \quad \text{Ni}_3\text{P} = 207,1$
 une masse de 6,67 de phosphore correspond à 1 g de phosphore.

La substance proposée contient donc :

$$3,9 \times 6,67 = 26 \text{ \% de phosphore.}$$

Le nickel libre représente le complément à 100 soit 74 %. Comme le mesure 38,5 la saturation par gramme de nickel sera

$$\Sigma_\infty = \frac{38,5}{0,74} = 52 \text{ UEM.}$$

Les résultats des calculs pour les divers essais sont consignés dans le tableau 4.

La première colonne contient l'aimantation à saturation du mélange de phosphore et de nickel.

Dans la deuxième colonne on a porté le pourcentage de phosphore déduit de l'analyse.

Dans la troisième colonne se trouve l'aimantation à saturation du nickel calculée par la méthode exposée plus haut.

Avant de discuter les résultats de ce tableau 4, nous montrerons l'influence de la concentration en phosphore sur les aimantations σ_1 σ'_1 des produits.

c) *Influence de la teneur en phosphore* σ_1 et $\sigma'_1 = f(\text{P \%})$. On a porté sur la figure 13 les aimantations σ_1 et σ'_1 en fonction de la teneur en phosphore. Etant donnée la difficile reproductibilité des expériences les points se placent sur deux courbes régulières, en sorte que la concentration P % est la variable unique dont dépendent les aimantations.

La température, les proportions des solutions génératrices, etc... n'interviennent que par leur influence sur la quantité de phosphore précipitée. On peut dire que P % est d'autant plus faible que la température est plus élevée voisine de 90° C et que la solution de nickel est en proportion plus grande par rapport à celle d'hypophosphite.

Puisque P % est la variable unique, il en résulte que σ_1 est complètement défini par la valeur de σ'_1 et le graphique de la figure 12 est alors complètement interprété.

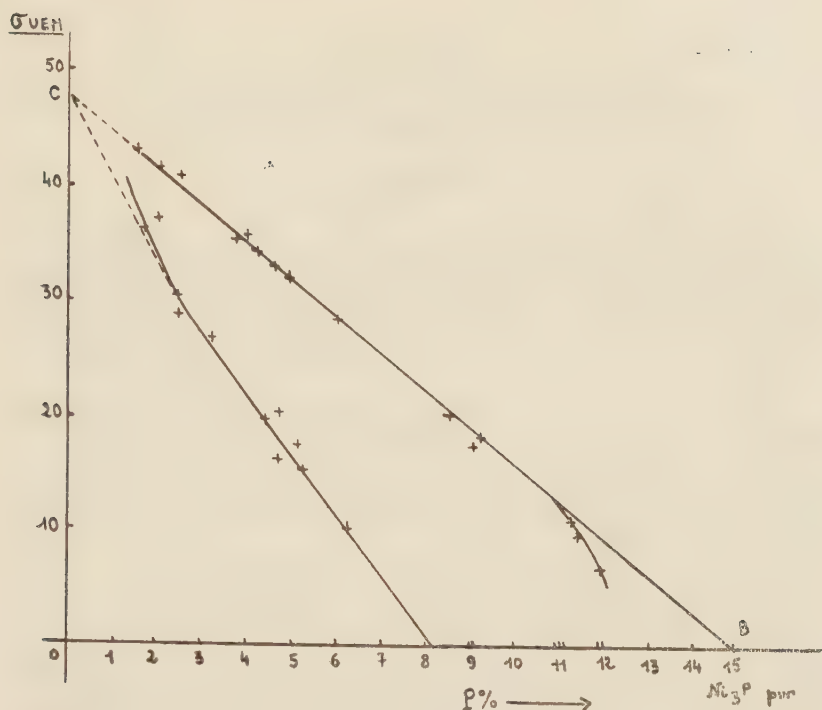


Figure 13 : σ_1 et $\sigma'_1 = f(P \%)$ dans le nickel chimique.

Caractères des courbes σ_1 et σ'_1 de la figure 13.

L'aimantation σ_1 de la substance originale reste nulle tant que la teneur en phosphore est supérieure à 8,2 %. La température de disparition du ferromagnétisme est alors inférieure à 20° C. En réalité la diminution de l'aimantation avec la température est progressive; il n'y a aucune discontinuité donc aucun point de Curie véritable. Il nous a paru inutile d'étudier en détail ces courbes thermomagnétiques qui n'apportent aucun résultat quantitatif.

Quand la proportion de phosphore tombe en dessous de 8,2 % σ_1 croît régulièrement et vient passer par le point C ($\sigma_1 = 48$ UEM) quand la teneur en phosphore devient nulle.

L'aimantation σ'_1 de la substance recuite croît régulièrement quand P % diminue. La proportion de nickel libre croît en effet constamment et le moment magnétique rapporté à 1 gr du mélange est de plus en plus élevé. La loi de variation est sensiblement linéaire comme on peut s'y attendre à partir de nos hypothèses.

Si p est la proportion de phosphore dans 1 g de mélange

6,7 p est la proportion de phosphore,

1 — 6,7 p la proportion de nickel, d'où l'aimantation à saturation du mélange:

$$\sigma'^\infty = (1 - 6,7 p) \Sigma_\infty$$

et approximativement :

$$\sigma'_1 = (1 - 6,7 p) \Sigma_1$$

en désignant par Σ_1 l'aimantation du nickel dans son état de dispersion pour un champ de 6.420 gauss.

Conclusion.

σ'_1 est une fonction linéaire de p . Elle n'annule lorsque le mélange a la constitution du phosphore de nickel soit pour

$$p = \frac{1}{6,7} = 0,15 \quad \text{point B}$$

Elle coupe l'axe des σ pour $\sigma_1 = \Sigma_1 = 48$ point C.

En ce point où le mélange se réduit à du nickel pur puisqu'il n'y a plus de phosphore la substance originale et la substance recuite sont identiques; les deux courbes σ_1 et σ'_1 viennent passer par ce même point C ($\Sigma_1 = 48$). Toutes ces conséquences sont bien vérifiées et fournissent une bonne confirmation de nos hypothèses de structure.

5) *Interprétation de la saturation de la phase nickel* : Il résulte du tableau 4 que la saturation de la phase nickel tend vers la valeur

$$\Sigma_{\infty} = 51 \text{ UEM}$$

quand la température de préparation dépasse 30° C. A basse température les phénomènes sont plus complexes et nous ne nous arrêtons qu'à ce dernier nombre.

La valeur 51 est nettement plus faible que la saturation 55 du nickel compact. D'où vient cette différence?

L'étude radiographique montre que cette phase nickel contient en dissolution une très petite quantité de phosphore qui correspond à la saturation de cet élément dans le nickel métallique. Il est possible qu'une partie de la différence entre 51 et 55 soit due à la présence de ce phosphore, quoique la proportion soit si faible (0,1 %) qu'il reste un doute sur son influence.

D'autre part le recuit à 500° est sans doute insuffisant pour transformer le nickel de la substance originale en nickel compact. La mise en évidence de phases intermédiaires dans l'étude structurale tendrait à le vérifier. L'enregistrement thermomagnétique accuse cette différence et la valeur $\Sigma_{\infty} = 51$ peut en être aussi une conséquence.

L'épaisseur des lames de substance originale peut se conserver dans les lames de substance recuite sans rien impliquer sur l'état de division du nickel à l'intérieur de ces lames, puisqu'il s'y trouve mélangé à des cristaux de phosphore.

Cette saturation $\Sigma_{\infty} = 51$ quoiqu'inférieure à 55 est une bonne confirmation des hypothèses relatives à l'influence du recuit.

CHAPITRE IV

ANALYSE PAR ACTIVATION (1)

A) GENERALITES

Dans la réduction chimique de l'acétate de Nickel par l'hypophosphite de sodium, la masse de Pd ajoutée est comprise entre 10^{-4} et 10^{-3} de celle du Ni précipité. L'élément ou l'ion Pd^{++} apparaît ainsi comme un catalyseur de réduction de $\text{Ni}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ par NaH_2PO_2 .

Nous nous proposons d'examiner le mécanisme de cette catalyse.

I. — Point de vue chimique.

La réduction de Pd^{++} en solution est possible aussi bien par un hypophosphite soluble que par l'hydrogène moléculaire. Il suffit de mélanger du chlorure de Pd et un hypophosphite en solution pour observer à température ordinaire un changement de teinte du mélange qui vire du jaune clair au gris et qu'un louche apparaît. Le Pd métal en fines particules est libéré. Le phénomène est signalé par Wurtz (26) et Schmid (27). D'autre part, si vers 70° on ajoute à une solution de NaH_2PO_2 40 g/l (1 v par exemple), $\text{Ni}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ 40 g/l (1 v) NaCH_3COO 40 g/l (2 v) maintenue chaude pendant environ une heure, une dizaine de gouttes de PdCl_2 (0,1 g/l) un louche gris noir apparaît dans la zone voisine du point de chute des gouttes, de l'hydrogène se dégage abondamment en même temps que les parois du becher se recouvrent d'une couche brillante de Nickel.

Hypothèse : il semble possible d'affirmer que le Pd, métal plus noble que le Ni, est d'abord réduit, les fines particules obtenues jouant le rôle de noyaux actifs, véritables germes cristallins sur lesquels peut se former le dépôt de Ni. Cette idée paraît d'autant plus naturelle qu'est suggestive la comparaison des structures et des paramètres du Pd et du Ni à l'état métallique :

	Système	Structure	Type	Groupe	Paramètre
Ni:	cubique	faces centrées	Cu	0^5_h	3,517 Å
Pd:	»	»	»	»	3,879 Å

Vérification : si séduisante que soit cette possibilité la seule méthode chimique de légitimation consisterait, soit à prouver que le dépôt de (Ni P) lames ou poudre contient la quasi totalité du Pd, soit à montrer qu'il ne reste pas de Pd^{++} en solution. Les quantités à détecter n'excèdent pas quelques microgrammes de Pd. D'autre part, en chimie qualitative, la détection de traces de Pd^{++} se fait par le biais de l'hypophosphite de Na provoquant un dépôt de Ni à partir d'un de ses sels.

(1) Le service d'application des radioéléments du Centre d'Etudes Nucléaires de Saclay, en la personne de son chef M. Levêque, voulut bien nous conseiller pour la mise en œuvre d'une telle technique et nous recevoir dans ses laboratoires pour la pratiquer. Nous le prions, ainsi que tous ses collaborateurs, de trouver ici l'expression de notre vive et cordiale gratitude.

En principe une telle difficulté peut être facilement levée par l'emploi d'éléments marqués au cours d'une analyse par activation (28).

II. — Principe de l'analyse par activation.

Théoriquement l'activation d'une dizaine de mg de PdCl_2 solide à la pile Zoé durant 8 heures dans un flux neutronique moyen de 2.10^{11} n/cm²/sec. ne rencontre pas d'obstacle majeur. Le Pd naturel 106,7 activé conduit bien à plusieurs isotopes radioactifs (30) :

Pd 103	de période	17 j
Pd 109	»	13 h
Pd 111	»	26 mn

Le chlore, également, donne naissance au ^{38}Cl de période 38,5 mn et au ^{36}Cl de période 1 an. Le Chlore 38 pourrait perturber les mesures si l'on n'attendait pas quelques heures. Le chlore 36 ne peut perturber les mesures : il suffit pour s'en assurer de comparer les activités spécifiques par g d'élément au flux de 10^{11} /cm²/s. en fonction du temps d'irradiation.

Pd	109	8 h	15 mc	T: 13,6 h
Cl	36	1 an	1 μ c	T: 4.10^5 ans

La réaction de formation est $^{108}\text{Pd} (n, \gamma) \rightarrow ^{109}\text{Pd}$. Les caractères du ^{109}Pd sont les suivants :

^{109}Pd Sect efficace : 2,9 barns W Rayonn^t β^- : 0,96/MeV

La mise en solution (0,1 g/l) de PdCl_2 est conduite avec précaution (gants de caoutchouc, lunettes protectrices, verre à base de Pb) derrière un mur de plomb. Les opérations chimiques sont absolument identiques à celles pratiquées pour des dépôts non activés.

Nous avons travaillé à 70° et à la température ambiante afin de nous assurer de l'identité du mécanisme à toute température.

Les solutions de départ sont

Ni $(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	40 g/l
(Na, H_2PO_2 , H_2O)	40 g/l
(Na CH_3COO)	40 g/l tampon

De même nous avons modifié les proportions de l'oxydant et du réducteur :

(S1	1 v. ox.	1 v. réd.	1 v. tampon
(S2	1 v. »	3 v. »	4 v. »

Principe : Le dépôt métallique devant contenir le palladium est séparé par décantation de la solution mère. Disposant d'une échelle de comptage, il s'agit de mesurer l'activité du dépôt et celle de la solution. Si l'hypothèse avancée est correcte quelles que soient la température et les proportions du mélange oxydo-réducteur l'activité de la solution doit se différencier très peu du mouvement propre, c'est-à-dire influencer de manière négligeable sur le nombre de coups perçus en l'absence de tout échantillon dans le château de plomb du compteur β^- . Par contre l'activité des lames — déduction faite du mouvement propre — doit, au moins approximativement, être exclusivement fonction de la masse de catalyseur ajoutée au mélange.

Le compteur β^- est un compteur Geiger-Muller à paroi mince de mica (~ 2 mg/cm²) relié directement à une échelle de comptage.

III. — Précautions : 1) Géométrie de système.

De grandes précautions sont cependant nécessaires pour que soient valables les comparaisons faites.

La contamination des parois des bechers par le Pd activé a été très facilement et très nettement mise en évidence par la mesure des activités comparées d'un becher contenant 50 cm³ d'eau distillée et du même becher ayant contenu du PdCl₂ dilué soigneusement rincé. L'absorption du Pd⁺⁺ par le verre est certaine — exemple si le mouvement propre est de 14 coups/mn un becher traité donne 68 coups/mn. — Il a donc fallu prendre chaque fois un becher décontaminé pour assurer la validité des mesures.

Nous examinerons la signification de ce phénomène dans l'étude du mécanisme de réaction.

La géométrie du système joue un rôle capital dans les méthodes de comptage. Le volume, la position, la hauteur de l'échantillon, la forme du becher pour un volume donné seront rigoureusement reproductibles.

Ceci est dû au mode de parcours des particules β^- , à leur absorption par la matière et au rendement de l'échelle.

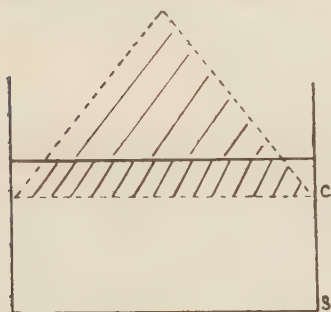


Figure 14 : Couche limite dans une solution

C = couche limite

S = solution étudiée

Les particules β^- sont rapidement absorbées par la matière. Une représentation graphique de l'activité de la source à travers des épaisseurs croissantes de substance — activité mesurée par un compteur donné dans des conditions identiques et indiquée en coups/mn — est donnée par une fonction exponentielle. (fig. 15)

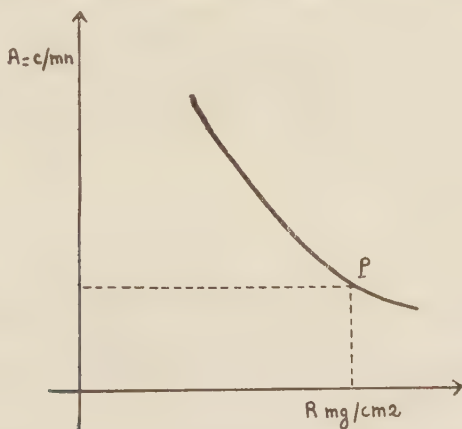


Figure 15 : Activité d'une source en fonction d'une épaisseur d'écran.

En P le bruit de fond devient prépondérant. R donne alors le maximum de parcours des rayons β^- à travers l'absorbant.

La loi empirique de Feather permet de relier le parcours maximum des particules β^- à leur énergie.

et si $E > 0,8 \text{ MeV}$

$$R \text{ mg/cm}^2 = 542 E \text{ MeV} - 133$$

Cette absorption des rayons β^- nous amène à noter que, dans un échantillon donné, les mesures ne portent que sur les électrons émis par la couche superficielle ou couche limite dont la formule de Feather permet de connaître l'épaisseur en solution aqueuse.

Pour le Palladium nous obtenons $R = 951 - 160 = 800 \text{ mg/cm}^2$.

Ne sont susceptibles de comptage que les particules β^- issues d'une couche superficielle de solution aqueuse d'environ 8 mm. (fig. 14)

La loi de Feather, d'autre part, exige une remise en solution des dépôts dans un volume égal au volume initial. Une mesure témoin sur des lames intactes conduit à une activité de 30 à 50 fois supérieure à celle caractérisant les mêmes lames remises en solution. Elle n'a donc aucune signification.

Enfin le rendement de l'échelle intervient par l'angle solide sous lequel est vue, du point moyen du compteur, la couche limite. Il est d'environ 3 %. De là, les précautions expérimentales de reproductibilité des opérations successives.

2) *La solution témoin* : il semble difficile de réaliser un témoin donnant un nombre de coups/mn rigoureusement égal à la somme des coups/mn de la solution et des lames. Les raisons en sont multiples : travail à une goutte près, les gouttes ne sont pas parfaitement identiques, l'adsorption des parois, l'hétérogénéité accidentelle de la couche limite liée aux mouvements du liquide; les déplacements de solutions actives dans le laboratoire où d'autres expériences sont en cours — nous avons pu mettre en évidence plusieurs fois le rôle perturbateur de solutions extérieures émettrices γ —, enfin les fluctuations statistiques obéissant à la loi de Poisson.

3) *Montrons que les fluctuations statistiques* sont déterminantes dans l'évaluation des incertitudes. Etant donnée une série de déterminations successives soit de l'activité de la préparation radioactive, soit du mouvement propre $n_1, n_2, \dots, n_i$ exprimée en impulsions par unité de temps sont en général des nombres différents. Si $\bar{n}$ est la valeur moyenne de ces nombres n_i : $n_i - \bar{n}$ est l'écart ou fluctuation ou déviation de la valeur n_i par rapport à $\bar{n}$. La formule de Poisson donne la probabilité d'observation d'un écart, c'est-à-dire la fréquence d'observation de l'écart

$$P(n_i) = \frac{\bar{n}^{n_i} e^{-\bar{n}}}{n_i!}$$

Si l'on choisit arbitrairement un écart il lui correspond une probabilité pour qu'une valeur expérimentale V_e soit telle que

$$\bar{n} - \Delta < V_e < \bar{n} + \Delta$$

Une distribution sera caractérisée par l'écart quadratique moyen ou déviation standard

$$\sigma = \sqrt{\sum_{n_i} (n_i - \bar{n})^2}$$

Cette probabilité est mesurée par l'aire comprise entre la courbe de la loi de Poisson et les droites $n = \bar{n} + \Delta$
 La déviation standard et $n = \bar{n} - \Delta$ (figure 16)
 est donnée par la formule simple

$$\sigma (n_i) = \sqrt{\bar{n}}$$

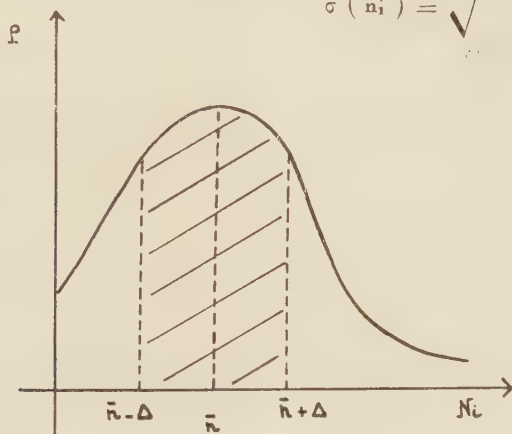


Figure 16 : Distribution de Poisson

tous les temps de comptage étant ramenés à l'unité.

On démontre — nous l'admettrons — que 66 % des valeurs expérimentales V_e vérifient la relation

$$\bar{n} - \sigma < V_e < \bar{n} + \sigma$$

et 95 % $\bar{n} - 2 \sigma < V_e < \bar{n} + 2 \sigma$

Nous en tirons la conséquence fondamentale : si l'on veut comparer entre elles les valeurs successives d'une activité fonction du temps il convient de déterminer les valeurs successives avec la même précision statistique

$$Ps = \frac{\sigma}{\bar{n}} = \frac{1}{\sqrt{\bar{n}}}$$

Dans le cas étudié, les incertitudes absolues liées aux fluctuations sont donc égales à $\sqrt{\bar{n}} - \bar{n}$ nombre de coups observés pendant l'unité de temps — ce qui donne en moyenne pour

$\bar{n}$	20	250	500	750	1.000
$\sqrt{\bar{n}}$	4,5	16	22,5	27,5	32
Ps	22,5 %	6,5 %	4,5 %	3,7 %	3,2 %
Précision					
2 Ps	45 %	13 %	9 %	7,4 %	6,4 %

On pourrait imaginer à première vue que l'incertitude liée à la fluctuation pourrait être réduite en augmentant le nombre de coups mais un autre élément intervient si la durée des comptages est trop forte : la période de l'élément radioactif; il y a modification de l'activité de l'élément de référence en fonction du temps et une mesure n'a de sens que si toutes celles qui permettent de l'exploiter ne lui sont pas trop antérieures ou trop postérieures.

B) PREMIERE SERIE DE RESULTATS

Notations : Oxydant Ni $(\text{CH}_3\text{COO})_2$ O
 Réducteur Na H_2PO_2 R
 Tampon Na CH_3COO T

Les gouttes de catalyseur ajoutées ont été mesurées à l'aide d'une pipette repérée, tenue verticalement (loi de Tate)

S1 1/4 O 3/4 R 1 T (volume total 50 cm³)
 S2 1/2 O 1/2 R 1 T

Il faut utiliser 3 bechers identiques contenant le même volume de solution et placés successivement dans le compteur dans une position toujours identique.

Le témoin est une solution aqueuse de PdCl_2 activé de même volume que la solution de dépôt.

Tableau 1 : Activités comparées correspondant à une quantité donnée de Pd^{++} activé

θ 70° C		Activité (mouvement propre déduit)				
		Gouttes PdCl_2 0,1 g/	Solution	lames remises en solution	témoin	l/s
Mouvement propre de l'échelle (rayons γ atmosphé- riques)	S1	10	280	270	550	0,96
	S1	20	550	412	905	0,75
	S1	20	509	393	900	0,77
	S2	20	520	580	950	1,11
12 C/mn à 20 C/mn	S2	30	750	650	1.305	0,87

L'examen du tableau de comptage appelle les observations suivantes :

L'activité des lames — nous appelons lames le dépôt obtenu après repos, décantation, attaque à HNO_3 concentré et solution aqueuse — croît avec le nombre de gouttes de PdCl_2 et décroît avec le temps.

La constatation la plus surprenante est que la solution décantée après dépôt demeure active. Le liquide étant clair il semblerait logique d'admettre que des ions Pd^{++}_{109} ne sont pas intervenus dans la réduction ou qu'ils ont simplement joué un rôle par leur présence. Si nous

faisons le rapport des activités $\frac{\text{lames}}{\text{solution}}$ nous trouvons qu'il varie

de 0,75 à 1,11. En général, la masse de Pd inclus dans le dépôt serait inférieure à celle de Pd^{++} laissé en solution.

Une interprétation chimique d'un tel processus semble difficile et la seule constatation apparente est que les observations prévues par les hypothèses de départ et les expériences qualitatifs ne sont pas du tout vérifiées.

C) DEUXIEME SERIE D'EXPERIENCES: METHODE DIFFERENTIELLE

Il semblait nécessaire d'examiner au spectrographe γ la pureté de l'échantillon de PdCl_2 activé utilisé.

1. . . L'appareil.

C'est un compteur type Geiger-Muller, le scintillateur étant cette fois un cristal d'iodure de sodium activé au Thallium.

Les rayons γ sont absorbés par la matière suivant la loi de Beer

$$\frac{dI}{I} = -k dx \quad \text{Log} \frac{I}{I_0} = -kx$$

$I = I_0 e^{-kx}$ mais ils sont beaucoup plus pénétrants que les particules β^- et l'on peut imaginer que la totalité des impulsions soit comptée.

Le Pd_{109} est, nous l'avons vu, un simple émetteur β^- , le spectrographe γ ne devrait rien enregistrer.

II. Une première expérience qualitative consista à placer la solution sur le compteur γ . Le rendement de l'appareil est très supérieur à celui de l'échelle de comptage. L'échelle des 1.000 comptait plusieurs fois par seconde révélant une quantité importante d'émetteur γ dans la solution. Le corps livré dans le commerce et étiqueté chlorure de palladium contenait un autre élément émetteur γ particulièrement actif et de période au moins égale à celle du Pd_{109} .

Une seconde expérience qualitative permet d'examiner à l'oscilloscope la physionomie du spectre γ . A première vue il paraissait être celui du sodium. La mise en œuvre du spectrographe γ 100 canaux nous permit d'obtenir l'enregistrement du spectre.

III. Etude du spectrogramme obtenu :

a) Spectre d'énergie d'un rayonnement monoénergétique (31). (fig. 17)

Les rayons γ sont émis lorsqu'un noyau excité revient à son état fondamental par le canal de plusieurs états intermédiaires auxquels correspondent des émissions γ de différentes énergies.

Trois effets apparaissent lorsque l'atome passe d'un état énergétique à l'état voisin :

- l'effet photoélectrique,
- l'effet Compton,
- la production de paires d'électrons.

L'effet photoélectrique est associé à la disparition d'un photon absorbé par un électron qui passe à une couche supérieure ou quitte le système avec l'énergie cinétique $E_c = 1/2 mV^2$

$$h \nu = P + 1/2 mV^2$$

où P est le potentiel d'ionisation du niveau sur lequel se trouvait l'électron.

L'effet Compton est caractérisé par une diffusion de la lumière avec diminution de fréquence; une apparition d'un électron de recul mais il n'y a pas disparition du photon.

La création de paires $\beta^+ \beta^-$ n'apparaît que si l'énergie du rayonnement excède 1,022 MeV.

Nous remercions M. May, Ingénieur au laboratoire S.A.R. à Saclay, qui nous a conseillé dans la mise en œuvre du spectrographe γ .

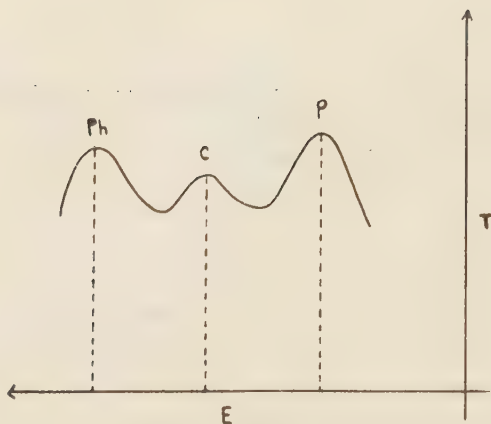


Figure 17 : Spectre d'énergie d'un rayonnement monochromatique

Ph = effet photoélectrique

P = création de paires

E = énergie en MeV

C = effet Compton

T = taux de comptage ou activité

Le spectre d'énergie pour un rayonnement monoénergétique prend ainsi l'aspect de 3 pics associés. Deux pics seulement seront présents si l'énergie caractérisée est inférieure à 1,022 MeV.

b) Cas du sodium (30) :

Le sodium Na_{24} est un émetteur β^- et γ . La période est de 15,06 heures.

	T	E_{β^-}	E_{γ}	S. eff.	Activité spéc.
Na_{24}	15,06 H	1,30 MeV	2,76 MeV	0,6 barns	12 mc/g/8 h $\phi = 10^{11} \text{ n/cm}^2/\text{s}$
			1,38 MeV		

La réaction de formation est $^{23}\text{Na} (n, \gamma) ^{24}\text{Na}$

Le diagramme d'émission du Na correspond au schéma ci-contre.

14 h 9

Na^{24}

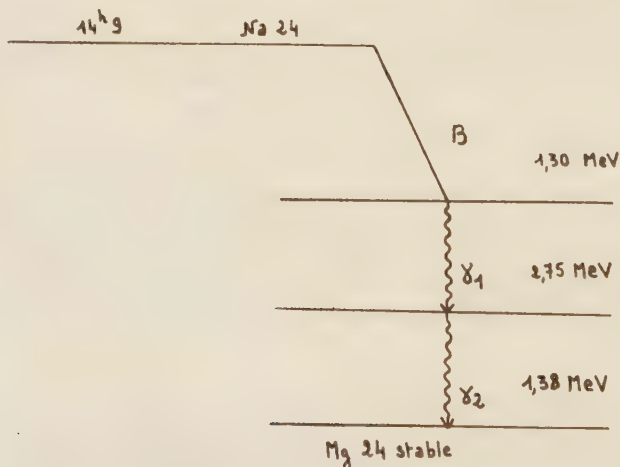


Figure 18 : Emission du Na 24

L'intérêt du spectrographe γ 100 canaux est de donner en quelques secondes le spectre d'énergie d'un élément pour des énergies comprises entre 0 et 3 MeV. Comme dans le graphique schématique les activités sont données en fonction des énergies.

L'enregistrement est représenté par les figures 19 pour le sodium et 20 pour l'échantillon.

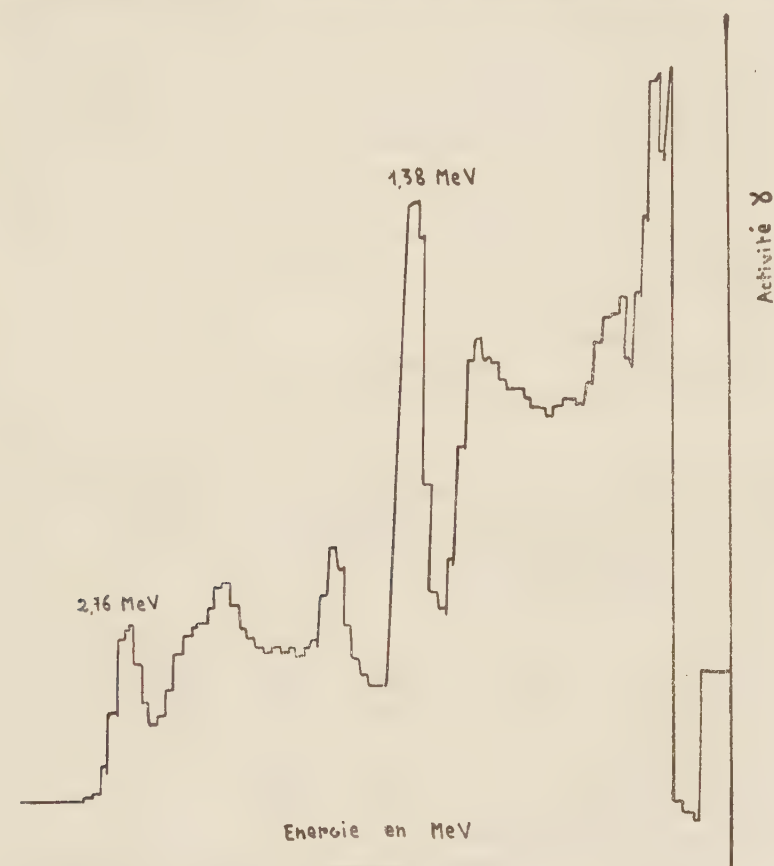


Figure 19 : Spectrogramme γ du Na

L'examen du spectrogramme donne immédiatement les 3 pointes du 2,76 Mev

(effet photoélectrique
effet Compton
création de paires)

les 2 pointes du 1,38 MeV

(effet photoélectrique
effet Compton).

(L'énergie correspondant à l'effet Compton étant inférieure à 1,022 MeV il n'y a plus de création de paire)

puis les pointes correspondant à la rétrodiffusion et au bruit de fond.

IV. Conséquences : la présence non reconnue au départ du ^{24}Na rendait absolument caduques nos premières conclusions. Nous avons compté comme β^- du Pd les γ et β^- du ^{24}Na ajoutés dans la solution et peut-être dans les lames. Le problème était alors de modifier la méthode d'étude pour tenir compte de la présence de l'indésirable Na,

peut-être même de l'utiliser pour donner plus de sens à l'investigation.

a) Une technique de comptage par différence s'imposait. Étant donnée la différence de pénétration des rayons γ et des particules β^- , étant donné d'autre part que 109 Pd est uniquement émetteur β^- , il suffisait sur un échantillon de $^{24}\text{Na}^+$ de compter en un temps donné les impulsions $\gamma + \beta^-$, puis utilisant un écran convenable interceptant les particules β^- noter les impulsions γ correspondantes et définir un coefficient multiplicateur permettant d'associer à l'activité γ due uniquement à ^{24}Na un nombre d'impulsions calculées qui, déduites du nombre total d'impulsions caractérisant la solution, donnent l'activité β^- de ^{109}Pd .

Calculons par la formule de Feather l'écran qui arrêtera les rayons β^- de ^{24}Na et de ^{109}Pd :

$$\begin{aligned} 24 \text{ Na Rmg/cm}^2 &= 543 \times 1,39 - 160 && \text{On a calculé} \\ &= 595 \\ 109 \text{ Pd Rmg/cm}^2 &= 800 \\ \text{Un écran 1000 convient donc parfaitement.} \end{aligned}$$

b) Calcul du facteur multiplicateur de l'écran associé aux impulsions γ .

Deux séries d'essais ont porté sur des solutions différentes de Na H CO_3 activé dont les dilutions variables ont permis d'échelonner les activités de quelques $10^4/\text{mn}$ à quelques centaines. Nous obtenons, déduction faite du mouvement propre variant de

15 coups/mn avec écran
à 20 coups/mn sans écran

Première série

Source nue	31.570	11.270	10.643	4.083
Source écran	8.130	2.760	2.610	970
Source nue				
————— =	3,87	4,09	4,09	4,20
Source écran				

Deuxième série 8 jours après

Source nue	9.350	1.913	1.174	394	192
Source écran	2.484	525	293	107	45
Source nue					
————— =	3,80	3,74	4.01	3,80	4,26
Source écran					

Nous avons retenu $f = 4,151$ étant donné le nombre de coups habituellement observés avec écran. Les impulsions relatives aux solutions concentrées sont très éloignées de celles que nous évaluons dans le mélange $109 \text{ Pd}^{++} \text{ } ^{24} \text{Na}^+$. L'incertitude pesant sur le facteur obtenu est d'environ 5 %.

V. Deuxième série de mesures : utilisant toujours le solide apporté par nous et étiqueté chlorure de Palladium, nous avons repris les séries de mesures en ajoutant pour chaque solution un comptage des rayons γ réalisé par l'interposition d'un écran 1.000 mg/cm² d'aluminium.

Avec les mêmes notations nous obtenons à 70° déduction faite du mouvement propre compté chaque fois le compteur vide avec écran et

sans écran :

Tableau II. *Activités comparées avec et sans écran absorbant les rayons β -*

Type	Gouttes PdCl ₂	Témoin	Solution écran	Solution nue	$\gamma_{Na+\beta-Na}$ calculés	Ecart	Lames
1/4 O 3/4 R I T							
S1	10	218	23	100	95,5	2 %	85
S1	20	358	45	192	187	2,5 %	160
S1	20	254	30	120	124	3 %	140
S1	20	935	128	530	532	0,4 %	385
1/2 O 1/2 R I T							
S2	20	800	100	450	415	7 %	545
S2	30	1.368	190	694	790	13 %	530
S2	40	1.680	225	850	935	9 %	1156
S2	50	2.120	280	1.030	1.160	11 %	

Conclusions :

Nous avons compté avec écran l'activité des lames remises en solution nitrique. Le mouvement propre étant déduit, il est remarquable d'observer une activité γ pratiquement nulle. Nous pouvons affirmer que le sodium reste en solution. L'activité des lames est exclusivement une activité β^- . Comme les β^- du ^{24}Na sont accompagnées de γ il est clair que le Pd est inclus dans le dépôt.

La comparaison des activités ($\gamma + \beta^-$) calculées et mesurées de la solution décantée, compte tenu de l'incertitude affectant le facteur multiplicateur, montre qu'à environ 3 % près les deux nombres sont voisins ou s'ils diffèrent d'environ 10 % l'activité calculée est supérieure à l'activité mesurée. Le Palladium promoteur de dépôt est totalement réduit par voie chimique et fournit les germes cristallins sur lesquels se développera le nickel.

Notons que les activités suivent grossièrement les quantités de catalyseur marqué. Les nombres très différents obtenus pour une même quantité signifient que les mesures ont été effectuées à des instants très différents.

C) TROISIÈME SÉRIE DE MESURES : DOSAGE DU SODIUM

L'impureté Na nous avait conduit à une technique d'analyse différentielle. Peut-être nos échantillons étaient-ils souillés et nous avons voulu tenter une investigation sur un produit pur déliquescant, étiqueté chlorure de Palladium, fourni aimablement par le laboratoire de Saclay.

Après activation, une étude préliminaire au spectrographe γ nous révéla une activité analogue à celle de nos propres échantillons. Il pouvait être intéressant d'essayer un dosage grossier par comparaison avec un échantillon de Na H CO_3 irradié en même temps que PdCl_2 .

I. Dosage du Na par activation :

Dans le but de donner à l'opération une précision aussi grande que possible nous avons utilisé un compteur γ à cristal creux (D.C.S. 1) comportant un cristal creux de NaI activé au Thallium. Ce cristal qui constitue en quelque sorte la chambre de comptage possède un canal de 1 cm de diamètre et une profondeur de 4 cm environ. Sous l'influence des rayons γ le cristal émet des impulsions lumineuses qui sont transformées en impulsions électriques par un photomultiplicateur (8). A la sortie l'impulsion est amplifiée par un préamplificateur à cathode asservie puis par un amplificateur d'une largeur de bande égale à 2 MHz (32).

Les impulsions de sortie sont mises en forme et envoyées dans un discriminateur qui, fonctionnant comme un filtre passe haut, permet d'éliminer les pulses de hauteur inférieure au seuil du discriminateur soit 25 Volts.

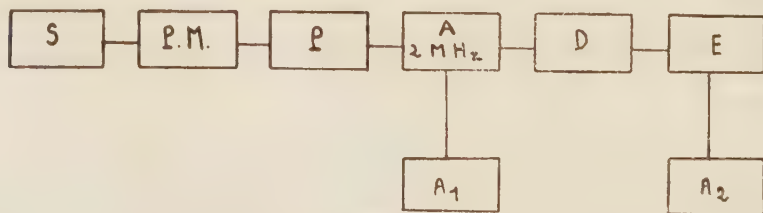


Figure 22 : Schéma du compteur γ à cristal creux

S = scintillateur

P = préamplificateur

A = amplificateur

D = discriminateur

E = échelle 1000

A₁ et A₂ = alimentation

L'échantillon examiné est en solution de 1 cm³. La géométrie du système est telle que l'angle solide utile est très voisin de 4π et le rendement du compteur pour le Na 24 est d'environ 25 %.

Il suffit de placer dans le cristal 1 cm³ de Na H CO₃ (37 γ de Na/cm³) puis 1 cm³ de PdCl₂.

Nous avons trouvé :

	Impulsions γ	Mouvement	Différence
Na H CO ₃	28.805	propre	27.495
PdCl ₂	14.725	1.310	13.415

Si l'on admet que l'activité est proportionnelle au flux irradiant, le calcul ne sera légitime que si l'on fait le rapport des flux neutroniques ayant irradié les préparations. Il était dans ce cas $\phi = 1,14.10^{11} \text{ n/cm}^2/\text{s}$ pour les 2 essais. Nous trouvons donc par cm³ de PdCl₂

$$37 \times 13.415$$

$$\frac{\quad}{27.495} = 18,1 \text{ microgrammes Na ce qui donne environ } 10 \% \text{ de}$$

Na en masse.

Par ailleurs la substance étant déliquescente la pesée correspondait à un corps pur actif en quantité inférieure à la mesure mesurée. Le taux réel de sodium est donc plus élevé. Or si nous écrivons la formule du corps pur contenant du Na et du Pd nous trouvons le chloropalladate (II) de Na: Na₂ Pd Cl₄ 3 H₂O qui contient 13,1 % de Na. Il semble donc que le catalyseur utilisé et étiqueté chlorure de Palladium soit en fait du chloropalladate de sodium.

Une dernière série de mesures conduites avec cette substance nous a permis d'expérimenter à 70° et à 20° température du laboratoire. Nous obtenons déduction faite du mouvement propre :

(2° échantillon de catalyseur)

Tableau III. Activités comparées avec et sans écran absorbant les rayons β

θ	Type	Gouttes Pd Cl ₂	témoin écran	nu	Solution écran	Solution nue	$\gamma_{Na + \beta Na}$ calculés	Ecart	Lames écran	nues
70°	S1	10	31	307	30	120	124	3 %	3	187
70°	S1	20		540	58	197	240	20 %	0	274
20°	S1	20		585	50	214	207	3,5 %	1	315
70°	S1	30		719	71	293	294	0,3 %	1	351
20°	S1	30			69	289	286	1 %	1	345
70°	S1	50		1.037	114	470	472	0,5 %	4	496
70°	S1	50	104	{ décantation rapide et incomplète 1.222 102 563 solution reprise et décantée — poudre attaquée à NHO ₃				?	5	163
70°	S2	30		728	72	290	300	3 %	0	+ 322
70°	S2	50	35	354		124			0	382
70°	S2	100			61	258	253	2 %	0	146
										296

II. Conclusion.

Cette dernière série confirme entièrement les observations du groupe antérieur : pas de sodium dans les lames, pas de palladium dans la solution.

Naturellement, des incertitudes parfois importantes entachent les résultats mais l'ensemble des mesures permet de conclure sans ambiguïté à ces migrations sélectives.

Le Palladium que les expériences de chimie classique et la classification électrochimique désignaient comme facilement réductible par l'hypophosphite de sodium participe au dépôt de Nickel dont il permet la formation.

D) ELIMINATION DU SODIUM

Quatrième série de mesures.

Les conclusions précédentes, parfaitement légitimes, sont cependant marquées par l'incertitude liée à toute technique d'analyse différentielle. Une étude critique de la méthode de recherche montre qu'une simplification souhaitable serait facilement obtenue si le chlorure de Palladium utilisé n'était pas du chloropalladate (II) de sodium. L'élimination du sodium était-elle possible ?

Obtention du chlorure de Palladium : nous avons attaqué un fil de Pd pur par de l'eau régale en utilisant comme récipient un creuset de silice. Un chauffage modéré nous a permis d'atteindre par évaporation un sel brun foncé, cristallisé, qui allait nous servir de catalyseur. Les produits initiaux étant purs, il était probable que le sodium ne serait pas très abondant.

Dosage du sodium : nous avons envoyé au laboratoire du service d'application des radioéléments à Saclay un échantillon pour analyse par activation.

Le principe de la méthode est analogue à celui indiqué dans la troisième série d'expériences mais, afin d'en accroître la précision, il convient d'utiliser le spectrographe γ cent canaux.

L'échantillon: 5.43 mg de PdCl_2 étudié et un témoin: carbonate monosodique (Na pur 3,7 mg) sont irradiés dans le même flux neutronique : 10^{11} n/cm²/s. Ils sont mis ensuite en solution, le premier dans 50 cm³, le second dans 100 cm³.

On fait ensuite deux spectres γ avec le témoin et l'échantillon en ayant soin d'utiliser le même gain, la même sensibilité, le même temps de stockage (fig. 19 et 20).

Partant du spectre γ du témoin on porte sur un papier millimétré les pics du sodium : 1.38 MeV énergie en ordonnées, distance à l'origine de l'enregistrement en abscisse. Il est alors facile à partir du deuxième spectre d'identifier les pics du sodium en s'assurant que leur distance à l'origine est la même que pour le témoin. La nature de l'élément est ainsi déterminée. Puis considérant que les ordonnées des pics sont proportionnelles aux quantités de sodium, il est facile, par un simple rapport d'ordonnées mesurées directement sur le spectrogramme, d'en tirer le taux de sodium dans l'échantillon, compte tenu des masses respectives : témoin, échantillon.

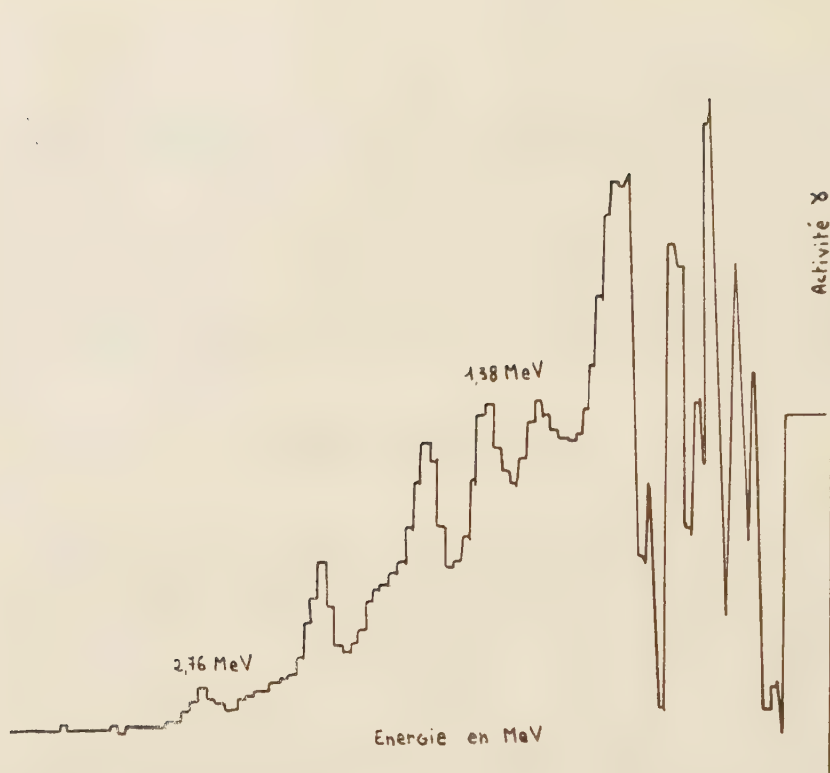


Figure 20 : Spectrogramme de l'échantillon

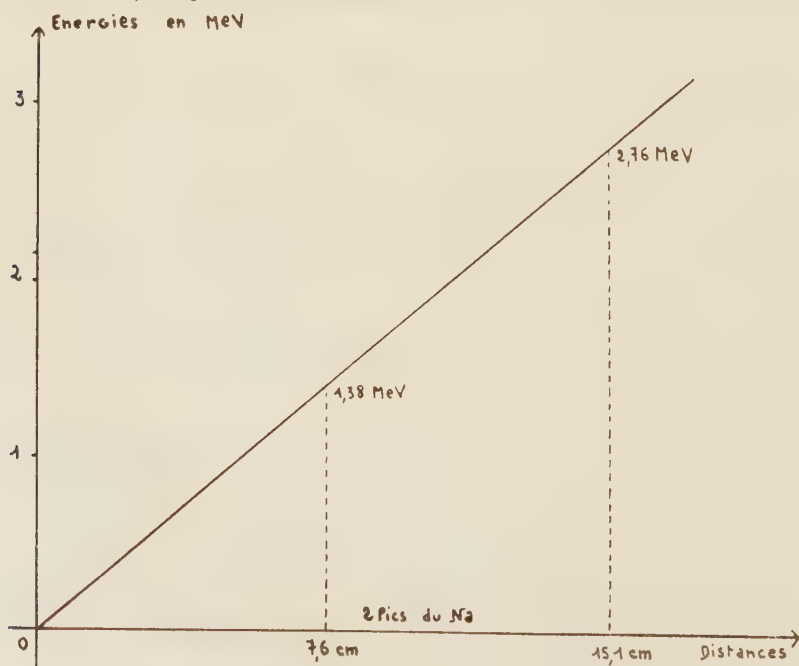


Figure 21 : Courbe d'étalonnage permettant de reconnaître la nature du spectre γ

Tableau IV.

Dosage du sodium au spectrographe gamma cent canaux

Gain 1000						
Taute tension 1.100 V						
	Masse	Volume de solution	Temps de stockage	Sensibilité	Ordonnée réelle 1,38 MeV	Ordonnée fictive (même sensibilité) même temps
Echantillon	5,43 mg	50 cm3	30 min.	2048	1,4 cm	—
Etalon	3,7 mg (Na pur)	100 cm3	10 min.	16.384	10,8 × 24	2,5 × 24
1 cm3 étalon 37 microgrammes						
soit pour 1,38 MeV						
				$\frac{37 \times 7,3 \times 1.000}{10,8 \times 24 \times 5,43} = 194 \text{ p.p.m.}$		
et pour 2,76 MeV						
				$\frac{37 \times 1,4 \times 1.000}{2,5 \times 24 \times 5,43} = 158 \text{ p.p.m.}$		

Le résultat est net 175 ± 19 p.p.m. de sodium pour le sel obtenu en laboratoire au lieu de 10 % des échantillons commerciaux.

Mise en solution du PdCl₂ : la solubilité de nos échantillons est nettement moins bonne que celle du produit commercial. Il a fallu

ajouter 1 à 2 cm³ % de solution chlorhydrique concentrée pour éliminer tout résidu solide.

Mesure des activités : reprenant les mêmes séries de mesures avec les mêmes précautions (dépôts isolés par décantation, attaqués à HNO₃ et remis dans une solution de même volume que la solution initiale) nous obtenons, déduction faite du mouvement propre, environ 12 coups/Mn.

Tableau IV. *Activités comparées des solutions avec et sans écran absorbant les rayons β—*

(3 ^e échantillon de catalyseur)	à 70° C	Type	Gouttes Pd Cl ₂	Sol. écran	Sol. nue	Lames écran	Lames nues	Sol. $\frac{\%}{\text{lames}}$
1/4 O, 3/4 R, 1 T		S1	20	0	11	5	452	2,4
		S1	10	2	28	0	234	12
		{ 2 ^e décantation 3 ^e décantation après 20 h. de repos (1))	50	2	60	3	800	7,5
				0	38	0	800	4,7
				0	8	10	390	2
1/2 O, 1/2 R, 1 T		S2	20	0	28	8	480	5,8
		S2	100	6	40	13	1.800	2,2
3/4 O, 1/4 R, 1 T		S3	20	0	36	0	460	7,8
		S3	20	0	8	0	516	1,5
		2 ^e décantation						

(1) L'activité décroît naturellement très vite si l'on veut comparer les chiffres entre eux il est nécessaire d'en tenir compte.

II. Conclusions.

Les mesures différentielles sont pleinement confirmées. A quelques % près toute l'activité β se retrouve dans les lames remises en solution. L'origine de ce faible écart s'explique par la méthode de décantation après repos que nous avons adoptée. Nous n'avons pas oublié qu'une centrifugation nous aurait mieux séparé le liquide du solide mais les contaminations inévitables contre de nouvelles parois nous ont semblé moins rentables qu'un minimum de transvasements.

Pour nous en assurer nous avons sur S_3 décanté une deuxième fois la solution, attaqué le nouveau dépôt par quelques gouttes de HNO_3 et ajouté le liquide aux lames. Nous avons alors obtenu (voir tableau). La solution présente en effet parfois un louche persistant dû au dépôt en grains fins qui flottent.

Sur S_1 50 gouttes nous avons étalé l'expérience durant 24 heures, malgré la perte d'activité les résultats semblent conformes à l'hypothèse générale.

Notons enfin que le comptage des activités avec écran 1.000 mg/cm² traduit bien la faible teneur en sodium compte tenu des grandes incertitudes associées au comptage des petits nombres.

CHAPITRE V

RÉACTIVITÉ DU PHOSPHORE PRÉSENT DANS LE NICKEL CHIMIQUE

Première partie : **Influence du Phosphore sur les échanges ioniques du Nickel chimique**

A) OBSERVATIONS FONDAMENTALES

I. — *Point de départ.*

J. Aubry (14) note que le nickel de Raney, métal actif, peut réduire à l'état métallique des métaux tels que le cuivre, l'argent, le mercure, le palladium, le platine en solution saline alors que le nickel massif ayant séjourné à l'air ne provoque pas le déplacement par suite de sa passivité, phénomène étudié par Colombier (3).

Moreau (10) utilise ce phénomène pour doser par déplacement l'hydrogène occlus dans le nickel de Raney. Le sel utilisé est le perchlorate d'Argent en solution N/10 l'anion ClO_4^- n'étant pas réduit par le nickel



Le pH de la solution diminue. Un dosage acidimétrique permet d'atteindre l'hydrogène occlus. H^+ correspondant à une acidité forte de l'acide perchlorique.

II. — *Cas du nickel chimique.*

a) *Un fait* : un essai qualitatif analogue sur le nickel-phosphore obtenu par une voie chimique révèle une remarquable diminution de PH qui passe rapidement de PHi6 à PHf 2,8.

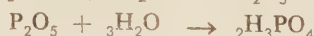
b) *Rôle de l'hydrogène* : une expérience quantitative interprétée en suivant cette hypothèse nous amènerait à conclure à la présence de plusieurs centaines de cm³ d'hydrogène dans un gramme de dépôt. Ce résultat paraît inattendu si nous nous référons à celui du dosage par extraction signalé dans le chapitre I : nous trouvons 16.10^{-6} g. d'hydrogène par gramme de dépôt. Si nous considérons que les essais portent sur 10 mg environ nous libérons, par l'hydrogène 16.10^{-8} ions H^+ dans 50 cm³ soit une concentration de 32.10^{-7} ions H^+ par litre.

Le PH initial étant 6 environ nous constatons que les ions H^+ dus à l'hydrogène occlus ne peuvent provoquer une modification du PH.

L'acidité croissante observée au PH mètre n'a donc pas l'hydrogène comme origine.

c) *Inertie du phosphore vis-à-vis de l'oxydation à l'air* : restait une dernière précaution à prendre avant d'incriminer le Phosphore : examiner si aucune oxydation ne se produisait à l'air après obtention du dépôt et en particulier au cours du chauffage à l'étuve à 120°

Dans cette perspective nous trouverions par exemple



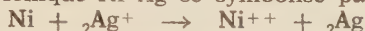
une augmentation de poids doit ainsi pouvoir être décelée dans les conditions habituelles de séchage.

Nous avons donc procédé au séchage du dépôt fraîchement obtenu dans un courant d'hydrogène sec à 100°.

Une pesée, faite immédiatement après séchage, se révèle identique à celle effectuée après plusieurs jours à l'étuve du même échantillon laissé à l'air libre. Le phosphore allié au nickel ne s'oxyde donc pas dans ces conditions.

III. — *Le rôle du Phosphore.*

a) *Le nickel s'ionise : preuve magnétique.* Si nous admettons que l'échange ionique Ni Ag se symbolise par



nous ne pouvons expliquer l'acidité apparue en présence d'Ag ClO₄ N/10. Notons que cet échange ionique est facilement mis en évidence par la présentation d'un aimant contre la paroi du becher contenant Ag ClO₄ N/10 et le dépôt pulvérulent de nickel chimique. Un agitateur magnétique entraîne le mélange. Au début de l'expérience des houppes de dépôt se fixent contre le verre au contact de l'aimant. En fin d'expérience la poudre n'est plus magnétique et s'accumule rapidement au fond du becher dans le liquide au repos : la décantation est rapide, l'argent étant plus dense que le nickel.

La fin de réaction peut être chimiquement mise en évidence par une attaque nitrique de la poudre obtenue au PH mètre, isolée et lavée préalablement à l'ammoniaque. La solution obtenue, diluée et neutralisée par l'ammoniaque, ne précipite pas à la diméthylglyoxime : tout le nickel s'est ionisé.

b) *L'oxydation du phosphore* : le phosphore libéré au cours de l'échange ionique Ni Ag⁺ va s'oxyder aux dépens de l'eau, ou de l'anion ClO₄⁻, ou des deux.

Du phosphate d'Argent Ag₃PO₄ insoluble va se former en même temps que l'Argent métal. Si nous séparons par filtration la solution du précipité nous pourrions sur creuset de Schott complexer Ag₃PO₄ par de l'ammoniaque et rechercher le phosphore par la méthode habituelle : formation de bleu phosphomolybdique. L'expérience est nettement positive à ceci près qu'un louche d'AgCl apparaît en milieu nitrique. Il semblerait donc que le Phosphore se soit également oxydé aux dépens de ClO₄⁻.

La recherche qualitative du phosphore peut se faire de la manière suivante :

Dans la solution décimale de perchlorate d'argent nous ajoutons une quantité connue de nickel chimique. Après observation de la décroissance et de la stabilisation du PH nous ramenons celui-ci à sa valeur initiale par adjonction de soude N/100.

Nous recueillons la poudre dans laquelle nous savons qu'il n'y a plus de Nickel. Nous la lavons à l'ammoniaque sur creuset de Schott, rinçons à l'eau distillée. L'ammoniaque entraîne le chlorure d'Argent à l'origine du trouble laiteux en milieu nitrique et le phosphate triargentique.

Nous recherchons le phosphore

- 1) dans le filtrat issu du PH mètre
- 2) dans la solution neutralisée de poudre lavée et attaquée par HNO₃
- 3) dans la solution neutralisée de l'ammoniaque ayant épuisé la poudre.

Des traces de phosphore sont trouvées en 1 et 2. En 3 : nous trouvons la quasi totalité du phosphore prévu.

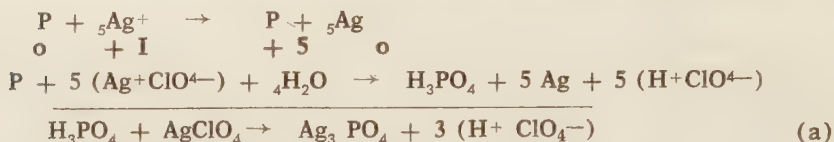
B) ÉTUDE QUANTITATIVE

I. — Principe.

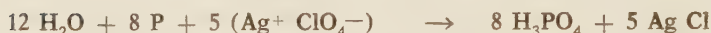
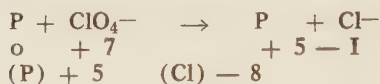
L'étude quantitative conduite au PH mètre et parallèlement par spectrophotométrie peut seule nous renseigner sur le processus réactionnel.

Les équations de principe seraient les suivantes :

a) Oxydation du phosphore aux dépens de l'eau en présence d'ion Ag^+



b) Oxydation du phosphore aux dépens de l'anion ClO_4^-



réaction suivie de la précipitation (a).

Dans le premier cas le pouvoir multiplicateur du processus réactionnel est de 8:5 par réaction redox, 3 par précipitation du phosphate triargentique. Les acidités perchloriques ainsi libérées sont fortes.

Dans le second cas le pouvoir multiplicateur n'est que de 3. Si nous comparons les résultats des dosages spectrophotométriques du P à ceux résultant des hypothèses faites sur son oxydation en milieu perchlorique il nous sera facile de déterminer expérimentalement la valeur réelle du facteur multiplicateur de la réaction.

II. — Opérations.

Le PH mètre utilisé est un appareil classique à électrode de verre V. L'électrode au calomel C est mise en circuit avec la solution perchlorique étudiée par l'intermédiaire d'un pont P à K_2SO_4 afin d'éviter les

Préparation d'une solution neutre de perchlorate d'argent N/10

Un excès d'oxyde d'argent, précipité par action d'une solution de soude sur une solution de nitrate d'argent puis lavé, est longuement agité avec une solution d'acide perchlorique.

Après filtration de la solution sensiblement neutre ($\text{pH} = 6$), un titrage au thiocyanate des ions Ag^+ et une dilution permettent d'ajuster la concentration au titre N/10.

précipitations.

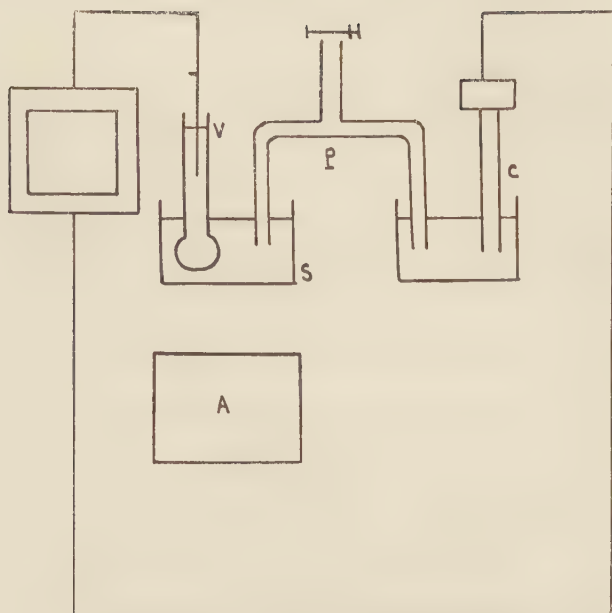


Figure 23 : Echanges ioniques NiAg^+

- P = pont K_2SO_4
 C = KCl saturé
 A = agitateur magnétique
 S = AgClO_4 N/10 + (Ni, P) 5 à 10 mg

Dans 30 cm³ environ de solution S AgClO_4 PHi — 6 — quelques gouttes de NaOH N/100 peuvent être nécessaires — on ajoute environ 10 mg de Ni P en poudre ou lames (verre de montre, Mettler à 10^{-2} mg). Le PH descend lentement puis rapidement puis lentement aux environs de 3 à condition que l'échantillon n'ait pas été chauffé au delà de 120°. Sinon l'acidification est lente et plus faible que dans le cas du dépôt simple. Au bout d'un quart d'heure environ le PH initial est rétabli à la burette de Mohr par une solution NaOH N/100.

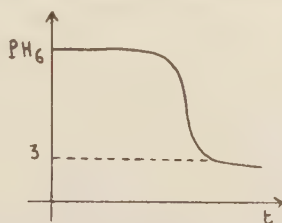
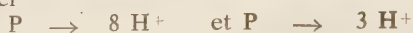


Figure 24 : Variation du PH au cours de l'échange ionique

III. — Résultats.

a) *Observation fondamentale dans le cas du dépôt non recuit* : outre le louche d'AgCl en milieu acide le calcul fait à partir du dosage spectrophotométrique du Phosphore et du seul mécanisme d'oxydation

du phosphore aux dépens de l'eau donne des résultats systématiquement trop faibles. Il faut donc admettre un double processus réactionnel



b) Exemple de calcul.

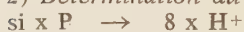
1) *Principe* : partant d'un échantillon de dépôt chimique de masse donnée de composition en phosphore connue par spectrophotométrie, nous procédons à l'échange ionique au PH mètre et par neutralisation à la soude N/100 nous connaissons le nombre d'ions H^+ intervenant dans la réaction, donc le facteur multiplicateur expérimental à introduire pour expliquer l'apparition de l'acidité.

Il sera alors aisé de faire le rapport des masses de phosphore s'oxydant aux dépens de l'eau et de l'anion ClO_4^- .

21,7 mg (Ni, P) à 5 % P (spectro) correspondent à $\frac{1,085}{3}$ mg P soit

$$\frac{1,085 \cdot 10^{-3}}{31} = 345 \cdot 10^{-7} \text{ moles}$$

2) Détermination du facteur multiplicateur.



il faut 20 cm³ N/100 $\rightarrow 2 \cdot 10^{-4}$ moles

$345 \cdot 10^{-7}$ moles P correspondent à $2 \cdot 10^{-4}$ ions H^+

$$\frac{2 \cdot 10^{-4}}{2.000}$$

$$1 \text{ mole } P \rightarrow \frac{345 \cdot 10^{-7}}{345} = \frac{2.000}{345} = 5,8 H^+$$

$$1 \text{ cm}^3 \text{ N/100 NaOH} \rightarrow 10^{-5} H^+ \rightarrow \frac{31 \cdot 10^{-5} \cdot 10^6}{5,8} = 53,5 \text{ micro-grammes de Phosphore.}$$

3) Conséquence.

Mécanisme : comparer x à y

... Pour 1 mole P il faudrait 5,8 H^+

$$\text{donc } x + y = 1 \quad x = 0,56$$

$$8 x + 3 y = 5,8 \quad y = 0,44$$

soit une légère prédominance de la réduction de l'eau sur celle de ClO_4^- .

c) Interprétation.

1) *Le dépôt pulvérulent non recuit* en solution décimale de perchlorate d'argent libère son nickel qui s'ionise et le phosphore s'oxyde sensiblement par moitié aux dépens de l'eau et par moitié aux dépens de l'anion ClO_4^- .

Une trentaine d'expériences successives nous a montré que sur un échantillon pulvérulent homogène, à partir de 60 cm³ $AgClO_4$ N/10 pour environ 8 mg de Nickel chimique nous trouvons par exemple sur différentes prises d'essai dont nous savons qu'elles ne sont pas de composition rigoureusement fine

$$\begin{array}{l} \% P \quad 4,80 - 4,62 - 4,82 - 4,15 - 4,25 - 4,23 - 4,88 \\ \quad \quad 4,28 - 4,82 - 4,57 - 4,50 - 4,60 - 4,93 - 4,53 \end{array}$$

En cinq minutes la réaction est achevée.

2) *Dépôt non recuit : lames* : l'état physique joue un rôle important : l'équilibre final est atteint beaucoup plus lentement. Les lames flottent au départ puis disparaissent peu à peu dans le liquide. On peut suivre à l'aimant leur évolution.

3) *Dépôt recuit à 500° C* : l'évolution est encore plus lente, l'équilibre final n'est plus le même que précédemment. Environ 1/5 du phosphore apparaît. Une partie du dépôt reste magnétique. L'échange ionique n'est pas total.

c) *Conclusions* :

Il nous semblerait prématuré de vouloir tirer de ces mesures une méthode précise de dosage du phosphore dans le nickel chimique.

Par contre ces observations nous fournissent de précieux renseignements sur la structure du dépôt.

L'alliage non recuit perd facilement et complètement son phosphore par ionisation.

Cet élément se trouvera dans le milieu amorphe sous une forme certainement différente de celle observée après recuit. Aussi dans le mécanisme de réaction pourrions-nous écrire que le phosphore apparu au cours de la réduction de l'hypophosphite est à l'état quasi libre et non pas sous forme de phosphure de nickel Ni_3P .

Il est curieux de constater comme pour les propriétés magnétiques, qu'un procédé purement macroscopique permette d'atteindre une structure.

D'autre part le précipité de chlorure d'Argent, mis clairement en évidence, témoigne du pouvoir réducteur du phosphore élémentaire vis-à-vis d'un anion particulièrement stable tel que ClO_4^- .

Enfin nous ne serons pas surpris qu'à l'image du phosphore activé réduisant l'eau en présence d'ion nickel, l'hydrogène naissant puisse, malgré les potentiels normaux d'électrode, réduire l'anion H_2PO_7^- en Phosphore élémentaire.

Ces échanges ioniques nous permettront ainsi de proposer un mécanisme de réduction.

Deuxième partie : **Dismutation du Phosphore présent dans le Nickel chimique**

A) *Généralités.*

La réduction de l'eau et de l'anion perchlorique par le phosphore au cours des échanges ioniques Nickel Argent indique une réactivité du phosphore présent dans le dépôt chimique.

Etant donnée l'incertitude que laisse subsister l'étude structurale de la substance non recuite il convenait de s'assurer par voie chimique de la permanence de cette réactivité du phosphore avant d'émettre une hypothèse sur son état dans l'alliage déposé à froid.

Or la dismutation du phosphore blanc en présence de soude est classique. Rappelons la réaction :



analogue à celle que subit le chlore dans les mêmes conditions.

B) Méthode.

I. — Principe.

Si nous admettons cette possibilité, il suffit d'examiner le comportement d'un échantillon de nickel chimique en présence de soude concentrée, 150 g/l environ, à l'ébullition. Après un temps suffisant, nous rechercherons la présence d'hypophosphite dans le distillat. Nous le caractériserons par son pouvoir réducteur, puis, dans la solution oxydée, nous rechercherons la présence du phosphore. Enfin, quantitativement, nous pourrions comparer la teneur en phosphore dans un dépôt non traité à celle dans le même dépôt chauffé dans une solution sodique concentrée.

II. — Difficultés.

Le pouvoir réducteur de l'hypophosphite mis en évidence par l'action de KMnO_4 en milieu acide risque d'être confondu avec celui provoqué par la présence de nickel en suspension dans la solution et libérant de l'hydrogène naissant. Aussi conviendra-t-il de la filtrer soigneusement après ébullition et de s'assurer à la diméthylglyoxime que ne demeure aucune trace de nickel.

Des traces d'hypophosphite présent pour la formation du nickel chimique risquent de subsister à la surface de l'alliage si le lavage n'a pas été suffisant. Il est alors très simple de traiter par l'eau distillée bouillante le nickel chimique étudié et d'examiner le pouvoir réducteur du filtrat ainsi que son aptitude à produire le bleu phosphomolybdique.

Le verre en milieu sodique à chaud est attaqué. Nous avons facilement mis en évidence ce phénomène en effectuant l'opération dans un ballon de pyrex. En milieu acide le précipité gélatineux de silice apparaît sans ambiguïté. Or, si la silice ne gêne pas dans la recherche du pouvoir réducteur elle donne comme le phosphore un complexe bleu en présence du mélange molybdate de sodium et sulfate d'hydrazine.

Aussi avons-nous utilisé un ballon d'argent pour éliminer cet ion gênant.

III. — Opérations.

Nous disposons 100 mg environ de substance dans un ballon d'argent, faisons bouillir en présence d'eau distillée pure. Nous vérifions qu'aucune réduction ne se produit en présence de KMnO_4 sulfurique. Nous ajoutons alors la soude concentrée et laissons bouillir environ un quart d'heure.

Après filtration nous observons l'action de KMnO_4 en milieu sulfurique. Après décoloration, qui traduit l'oxydation de l'hypophosphite, nous pouvons rechercher le Phosphore par la méthode habituelle, en ayant bien soin de neutraliser le filtrat.

C) Résultats.

I. — Qualitatifs.

Nous observons alors, avec les précautions indiquées, sur la substance non recuite :

— l'absence d'action de KMnO_4 sur l'eau distillée ayant bouilli en présence du dépôt,

— sa décoloration lente — quelques minutes — par le filtrat sodique après ébullition dans les conditions indiquées.

— la présence d'un bleu phosphomolybdique intense au cours de la recherche du phosphore sur ce filtrat oxydé.

Après recuit le dépôt traité par la soude ne présente aucune de ces propriétés.

II. — Quantitatifs.

Nous avons analysé un dépôt 1/4 O, 3/4 R, 1 T (30° C) avant et après action de la soude : 15 minutes à l'ébullition. Nous avons obtenu :

% P		
Avant		Après
9,40		7,95

soit un départ de 15,5 % du phosphore contenu dans l'alliage initial.

Une critique pourrait se glisser à la suite de ce raisonnement : n'est-il pas possible de détecter PH_3 ? Dans nos essais sur 100 mg environ 10 mg de P existent dont nous libérons 15 % soit 1,5 mg. 1/4 seulement de cet élément s'unit à l'hydrogène soit 0,5 mg, c'est-à-dire 16.10^{-6} moles de PH_3 ou 0,3 cm³ normal de ce gaz. Ceci en supposant qu'aucune réaction secondaire ne le masque à l'investigation chimique.

CONCLUSION

Ces deux séries d'observations convergent vers une réactivité marquée du Phosphore dans le dépôt chimique non recuit. Il semble légitime d'affirmer que, dans ces conditions, le phosphore présente certains aspects propres au phosphore élémentaire. Le comportement chimique tout différent du dépôt recuit traduit vraisemblablement l'entrée en combinaison du phosphore et expliquerait la dureté, la passivité apparente et la grande résistance à la corrosion utilisées dans l'industrie des revêtements métalliques sans courant électrique.

CHAPITRE VI

MECANISME DE RÉACTION

A) ETUDE QUALITATIVE

I. — *Les faits.*

a) *Obtention d'un dépôt* : en présence d'acétate de sodium jouant le rôle de tampon, l'hypophosphite de sodium réduit l'acétate de nickel après addition de faibles quantités d'ion palladium. De l'hydrogène se dégage dès que s'amorce la précipitation de nickel-phosphore.

b) *Le rôle de l'hydrogène* : nous avons établi que ce dépôt catalysait l'oxydation de l'hypophosphite aux dépens de l'eau. Or si cette réaction était complète elle libérerait une quantité d'hydrogène très supérieure à celle mesurée au cours d'une formation de dépôt.

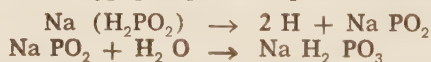
D'autre part même en présence d'une solution tampon le PH diminue de 1,3 unité environ.

Pour ces deux raisons il est naturel de penser que la réduction des ions nickel a été faite par de l'hydrogène probablement activé.

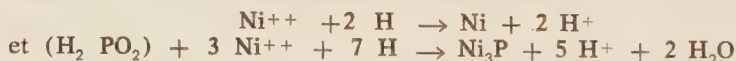
II. — *Interprétations.*

Tous les auteurs font intervenir l'hydrogène comme agent réducteur et l'eau comme oxydant.

Wieland et Winkler (34) pensent qu'il y a d'abord déshydrogénation catalytique de l'acide hypophosphoreux puis addition d'eau



Une méthode de traceur utilisant le deutérium à la place de l'hydrogène permet à Franke et Moench (35) de confirmer cette hypothèse. Goldenstein (6) et ses collaborateurs écrivent alors



Enfin Gorbunova et Nikiforova (5) n'excluent pas la possibilité de formation d'hypophosphate et phosphate.

III. — *Critiques.*

En dehors de la méthode utilisant le deutérium, il nous semble insuffisant d'écrire ces réactions sans une comparaison systématique des corps formés aux corps initiaux. Cela suppose une caractérisation analytique quantitative de toutes les substances participant aux dépôts.

La signification de l'hydrogène dégagé dépendra étroitement de la nature du dépôt et des produits restés en solution.

Une étude sommaire de la cinétique réactionnelle peut être esquissée.

Enfin nous proposons les schémas nous paraissant les plus conformes aux résultats expérimentaux.

B) ASPECT STATIQUE DE LA REDUCTION

Tout repose sur un délicat problème de dosage.

I. — Choix d'une méthode.

a) *But* : il s'agit de doser un mélange d'hypophosphite, phosphite et phosphate de sodium. Ceci suppose la mise en œuvre de techniques parfaitement sélectives, au moins pour deux des constituants, et la validité du bilan global permettant, au pire, de sortir, par différence, le troisième.

b) *Difficultés* : nous dosons le phosphore à l'état de phosphate dans les dépôts chimiques. Nous avons cherché si l'hypophosphite fraîchement préparé conduisait au bleu phosphomolybdique. A 4 % près la réaction est négative. Mais le phosphite $\text{Na}_2\text{HPO}_3 \cdot 5 \text{H}_2\text{O}$, que l'on peut difficilement obtenir pur, provoque le bleuissement du réactif molybdique, suivant une courbe différente de celle établie pour nos analyses.

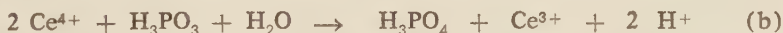
Gutzeit (36) analyse par colorimétrie les solutions d'hypophosphite de sodium en remplaçant, dans la méthode classique adoptée par nous au chapitre I, le sulfate d'hydrazine par un mélange de sulfite disodique et l'acide borique. Après tracé de la courbe étalon la dispersion nous a paru incompatible avec la recherche d'une précision de quelques 10^{-2} . Nous avons pu obtenir des résultats meilleurs en remplaçant l'acide borique par l'acétate de sodium.

Mais Bernhardt (37) propose un dosage par cériométrie d'hypophosphite de sodium en présence de phosphite, après avoir critiqué l'absence de précision des méthodes visant à oxyder hypophosphite et phosphite par KMnO_4 — HgCl_2 — KBrO_3 .

c) *Technique de Bernhardt* : cet auteur utilise le fait que l'ion cérium (IV) en excès oxyde quantitativement l'hypophosphite, en deux heures à la température ambiante, en 30 minutes à 60°C , le phosphite ne réagit pas dans ces conditions.



Par contre en 15 minutes, à l'ébullition, le phosphite s'oxyde en phosphate, l'hypophosphite étant naturellement transformé en phosphate.



L'ion cerium en excès est dosé par une solution de sulfate ferro-ammonique étalonnée fréquemment, en raison de son évolution, même en ballon fermé, par du bichromate de potassium R.P. Les solutions sont décimales, l'indicateur, l'orthophénantroline ferreuse. La précision annoncée 2.10^{-3} .

d) *Critique* : de nombreux essais nous ont montré la validité de la méthode de Bernhardt pour doser l'hypophosphite. Mais nous risquons d'avancer des conclusions erronées en lui accordant la même confiance pour le phosphite. En effet sur des solutions étalons, en doublant le temps de l'ébullition soit 30 minutes, nous aboutissons à un rendement moyen de 93 % dans le cas de la réaction (b). Suivant les conditions expérimentales il varie de 89,75 % — ébullition prévue de 15 minutes — à 95 %.

Ce phénomène est signalé par Gopala Rao et Bhaskara Rao (38). Ils

préconisent une ébullition de 30 minutes en présence de sulfate d'Argent comme catalyseur.

Conclusion : nous avons donc modifié la méthode indiquée par Bernhardt en utilisant 0,1 à 0,2 cm³ d'AgClO₄ N/10 pour catalyser l'oxydation des phosphites par l'ion cérium. Une ébullition de 15 minutes s'est révélée suffisante. Il convient cependant de surveiller la limpidité de la solution car toute précipitation risque de perturber les résultats. Ces précipitations peuvent se produire au cours de l'ébullition si la quantité d'eau, dans le liquide, est insuffisante, ou si l'on ajoute un peu trop de catalyseur. Pour 50 mg de phosphite à transformer 0,2 cm³ AgClO₄ N/10 conviennent, le louche initial disparaît à l'ébullition.

Signalons d'autres procédés dus à Jones et Swift (39), Rao et Gowda (40), Rao et Somidevamma (41).

II. — Résultats.

a) *Conditions d'obtention* : avec les notations du chapitre I nous sommes partis de 10 cm³ d'hypophosphite soit 400 mg. Les volumes sont ainsi mesurés à la pipette plus précise que la burette de Mohr. Nous rapportons tous les calculs à l'hypophosphite pour faciliter l'interprétation du bilan réactionnel. Le dépôt chimique a été isolé par décantation et pesé après lavage et passage à l'étuve. Si les parois de l'ermeneyer conservaient une couche métallique une correction de pesée a été obtenue par mesure de la masse du récipient séché à l'étuve, avant et après une attaque nitrique.

Le tableau résume l'ensemble des analyses.

b) *Observations qualitatives* : Si nous attendons l'équilibre final, nous constatons que la température ne semble pas jouer de rôle important sur la quantité de nickel chimique déposé. Cependant le dégagement d'hydrogène tend à augmenter à chaud.

Les proportions relatives d'oxydant et de réducteur semblent plus déterminantes sur le volume d'hydrogène formé : il croît avec la quantité de réducteur ajouté pour un dépôt de masse peu variable, ce qui souligne l'oxydation catalytique de l'hypophosphite.

La réaction de catalyse libérant l'alliage n'est complète que si le réducteur est en large excès. L'essai à la diméthylglyoxime permet de s'en assurer.

De l'hypophosphite non dissocié demeure en fin de réaction. Bien qu'abondant au maximum, le dépôt ne joue plus son rôle catalyseur. Nous le retrouverons dans les observations quantitatives.

c) *Observations quantitatives* :

Le phosphate :

1) Si l'on tient compte de l'hypophosphite correspondant au phosphore contenu dans le nickel chimique et de la précision des analyses qui n'excède pas quelques centièmes, il semble difficile d'admettre que se forme le phosphate.

Nous avons tenté de caractériser qualitativement le phosphate afin de confirmer ou d'infirmer nos conclusions. Le nitrate de zirconyle réagit mais l'hypophosphite donne de même un précipité gélatineux. Le chlorure lutécobaltique ne donne rien en milieu ammoniacal. Le réactif molybdique ne réagit pas sur l'hypophosphite. Il donne un pré-

Tableau résumant le bilan réactionnel aux diverses températures

10 cm³ solution hypophosphite = 400 mg NaH₂ PO₂ H₂O.

Les volumes d'hydrogène sont mesurés à 20° C sous une pression de 71 cm de mercure normal.

Natu- re	°C	Dé- part	Na H ₂ PO ₂ H ₂ O en mg			Volumes d'hydrogène en cm ³ à 20° C 71 cm Hg normal équivalent à					P			Total	Ecart
			Reste	trans- formé	Ecart	Dépôt en mg (Ni-P)	P mg dans dépôt	re- cueil- lis	reste hypo- phos- phite	Ni pur					
1/4 O	20	1200 (équi- va- lent H ₂ 294 cm ³)	48,3	1145	5,5.10 ⁻³	97,93	10,7	208	11,8	39	9			267,8	9.10 ⁻²
3/4 R	30		49,3	1115	3.10 ⁻²	99,31	9,93	200	12	40	8,3			260	11.10 ⁻²
1 T	50		50,7	1110	3,3.10 ⁻²	96,55	5,8	229	12,4	40,7	5			287,4	2,3.10 ⁻²
	70	»	58,4	1130	9,6.10 ⁻³	103	5,65	230	14,3	43,6	4,8			292,7	4,4.10 ⁻³
	90	»	35	1145	1,7.10 ⁻²	93,52	3,7	238	8,5	40,3	3,1			289,9	1,4.10 ⁻²
1/2 O	20	400 (équi- va- lent 98 cm ³)	20,8	370	2,3.10 ⁻²	71,08	6,4	51,75	5,1	29	5,4			91,25	6,9.10 ⁻²
1/2 R	30		20,8	374	1,3.10 ⁻²	74,54	16,3	51,75	5,1	30,6	5,3			92,75	5,3.10 ⁻²
1 T	50		19,6	375	1,4.10 ⁻²	87,95	4,38	48,75	4,8	37,5	3,7			94,75	3,4.10 ⁻²
	70	»	18,6	384	6,5.10 ⁻³	94	4,22	52	4,1	40,3	3,6			100	10 ⁻²
	90	»	21	376	7,5.10 ⁻³	76	1,9	52,5	5,15	33,3	1,6			92,05	6,1.10 ⁻²
3/4 O	20	»	18,85	372	2,3.10 ⁻²	77,18	3,37	50,25	4,6	33	2,8			90,65	7,5.10 ⁻²
1/4 R	30	»	18,8	380	3.10 ⁻³	82,36	3,30	51,25	4,6	35,6	2,8			93,25	4,9.10 ⁻²
1 T	50	»	22,8	376	3.10 ⁻³	90,52	4,52	50,75	5,6	38,6	3,8			98,75	7,7.10 ⁻³
	70	»	25,6	366	2.10 ⁻²	100	2,5	50,5	6,3	44,3	2,1			101,2	3,3.10 ⁻³
	90	»	19,35	378	6,8.10 ⁻³	105	2,1	53	4,7	46	1,8			105,5	7,7.10 ⁻²
															Ecart moyen 4,4 %
															1,4.10 ⁻²

citité jaune avec un phosphate, un louche jaune avec la solution riche en phosphite. Nous concluons que rien ne permet d'affirmer la présence de phosphate.

2) *Conséquences* : examinons alors le rôle de l'hydrogène : admettons que cet élément soit à l'origine des réductions observées. Il provient de l'oxydation de l'hypophosphite aux dépens de l'eau.



Il joue alors un triple rôle :



— il réduit un peu d'hypophosphite



— il se dégage $2 \text{H} \rightarrow \text{H}_2$ et les correspondances suivantes sont immédiates : soit $\text{Na H}_2\text{PO}_2$, H_2O H_2 (20° 71 cm Hg) Ni P

106,05 26 litres 58 g 31 g

10 cm³ de $\text{NaH}_2\text{PO}_2, \text{H}_2\text{O}$ peuvent libérer à 20° — 71 cm Hg: 98 cm³ H_2
40 g/l

Le tableau résume le bilan de l'hydrogène que l'on suit au cours de la réaction.

Il se dégage.

Il correspond à l'hypophosphite non transformé,
au nickel pur présent dans le dépôt,
au phosphore apparu.

L'examen des résultats montre que si les dosages purement chimiques sont valables en moyenne à 1,4 %, le bilan de l'hydrogène est bouclé avec une incertitude moyenne de 4,4 % soit plus de trois fois supérieure.

L'origine de ces derniers écarts s'explique aisément par les difficultés expérimentales : la mesure des volumes d'hydrogène n'est pas toujours fidèle. Si un dégagement dure plusieurs jours, la pression atmosphérique peut varier et une erreur de 1 cm de mercure dans son évaluation entraîne un écart de 1,4 %. Le dépôt a été pesé après décantation, lavage et séchage à l'étuve. Dans certains cas des lames très légères ont pu nous échapper.

A ceci près, il semble logique d'admettre cette économie de l'hydrogène. Nous observons, que quelles que soient les conditions initiales, il reste en moyenne 5 % d'hypophosphite non transformé.

Rappelons que le nickel de Raney libérait la presque totalité de l'hydrogène correspondant à l'hypophosphite alors que le nickel chimique n'en formait que 75 %.

Ce bilan de l'hydrogène nous conduira au schéma réactionnel proposé et discuté dans la conclusion.

C) ASPECT CINÉTIQUE DE LA RÉDUCTION

I. — Caractères fondamentaux.

La mesure du volume d'hydrogène dégagé en fonction du temps à partir du mélange initial nous renseigne absolument sur l'allure de la réaction.

La comparaison des trois graphiques nous indique l'influence des proportions et de la température sur la période d'induction et la vitesse

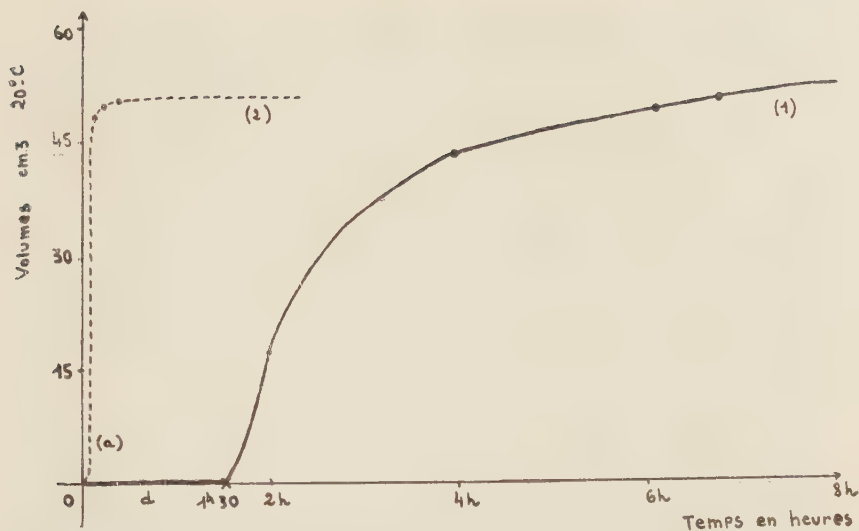


Figure 25 : Dépôt chimique $\theta = 20^\circ$ 1/2 O, 1/2 R, 1 T 40 gouttes PdCl_2 (1)
(10 cm³)

$\theta = 70^\circ$ (conditions identiques) (2)

(1) fin à 50,25 après 20 H

(2) fin à 51 cm³ après 30 Mn

(a) moins d'une minute après l'échauffement de la solution, dépôt noir dans le liquide puis sur les parois

d = départ après 1 H 30 Mn

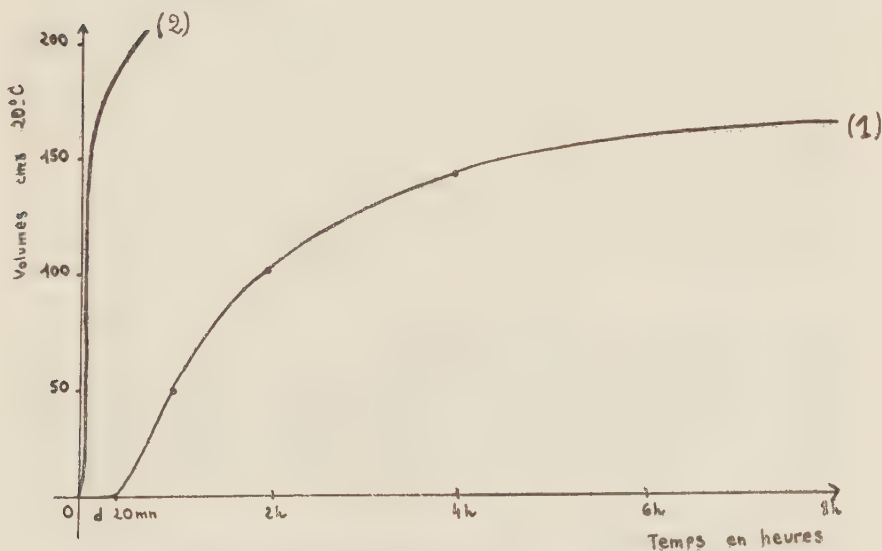


Figure 26 : Dépôt chimique Ni 1/4 O, 3/4 R, 1 T 40 gouttes PdCl_2 $\theta = 20^\circ$ C (1)
30 cm³) $\theta = 70^\circ$ C (2)

(1) fin à 208 cm³ après 40 Heures

(2) fin à 233 cm³ en 5 Heures

d = départ après 20 Mn

de réduction (figures 25, 26, 27).

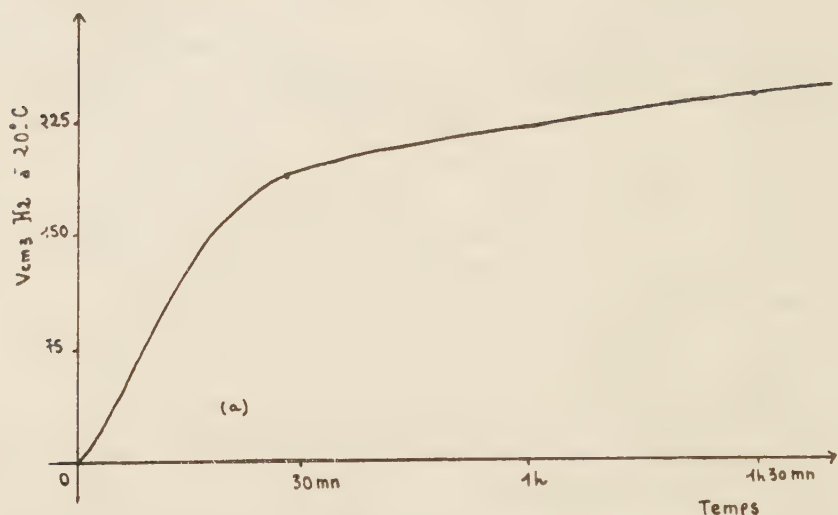


Figure 27 : Dépôt chimique Ni $1/4$ O, $3/4$ R, 1 T 40 gouttes $PdCl_2$ $\theta = 70^\circ C$
(30 cm³) Début de réaction

fin à 233 après 5 H

(a) dépôt noir au sein du liquide immédiatement après l'échauffement et dégagement H_2 suit

Qualitativement : à partir d'une phase homogène liquide apparaît un solide jouant un double rôle catalytique accélérant la formation du dépôt et la libération de l'hydrogène. Semenow (42) a étudié un tel phénomène et l'attribue à la formation en phase homogène d'un composé intermédiaire sur lequel la paroi joue un rôle. Celle-ci peut en effet adsorber certains ions ou certains composés et devenir ainsi plus efficace.

Nos propres observations signalées au chapitre I, sous un seul point de vue expérimental, militent en faveur des idées de Semenow.

Le catalyseur semble plus actif, à quantité égale, si le mélange est réalisé et chauffé depuis un certain temps lorsqu'on l'ajoute à la solution.

Seule la paroi sert de support à des lames brillantes, jamais une lame ne se forme au sein du liquide.

La température, sous des conditions initiales données, peut faire varier la période d'induction de quelques heures à quelques secondes.

Au palier et à la limite près, les courbes donnant le volume d'hydrogène en fonction du temps, ont la même allure et soulignent un ensemble de phénomènes analogues où seule varie la vitesse de réaction.

II. — Le seuil catalytique.

Sa mise en évidence est fonction de la température et des proportions initiales dans le mélange redox. Ces deux facteurs modifient en effet considérablement la vitesse de réaction.

Sans prétendre donner au calcul suivant une signification rigoureuse, calculons la surface de paroi couverte par une couche monoatomique de Palladium métal.

Sa structure est cubique à faces centrées. Son rayon ionique $a = 1,37 \text{ \AA}$. La surface de paroi couverte par un atome est πa^2 . La solution de chlorure de Palladium contient 54.10^{-5} ion Pd^{++}/l soit 54.10^{-9} ion Pd^{++} pour 10^{-1} cm^3 . Le seuil moyen se situe à environ $0,3 \text{ cm}^3$ soit $54.10^{-9} \times 3 \times 6,02.10^{23}$ atomes de Palladium couvrant en sphères tangentes une surface de

$$\pi \times 1,37^2.10^{-16} \times 54.10^{-9} \times 3 \times 6,02.10^{23} = 57,5 \text{ cm}^2.$$

Il convient par ailleurs de noter que l'association des sphères correspond au réseau hexagonal compact. La projection des sphères sur un plan correspond à une surface de paroi supérieure à celle ainsi calculée. Car 7 sphères accolées s'étendent sur l'aire de l'hexagone circonscrit. Le rapport des surfaces est de l'ordre de 0,96 : soit une surface de paroi recouverte égale à 60 cm^2 .

Or le becher employé a 45 mm de diamètre et contient 50 cm^3 de solution. Il a une surface intérieure de $15,8 \text{ cm}^2$ pour le fond, $44,5 \text{ cm}^2$ pour la paroi verticale ce qui donne environ 60 cm^2 .

Ainsi la réaction devient possible lorsqu'au minimum une couche de palladium métal réduit à partir des ions palladium ajoutés au mélange tapisse les parois du récipient. L'attraction par la paroi, soit des ions palladium avant leur réduction, soit des atomes s'explique aisément par l'intervention de la tension superficielle.

Nos expériences sur l'analyse par activation prennent ainsi tout leur sens. Elles nous permettent en particulier d'affirmer que c'est l'ion palladium qui, au moment même de la mise en solution et avant toute réaction, est sélectivement capté par la paroi.

Ces expériences s'interprètent facilement par un processus ionique. La paroi de verre est basique : des ions Na^+ sont présents. Le chlorure de palladium est en fait, l'analyse par activation nous l'a montré au cours de la deuxième série d'expériences, du chloropalladate de sodium. L'anion PdCl_4^- migre vers la paroi.

La mesure des activités résiduelles des parois contaminées n'a pas eu d'autre objet — cf. chapitre IV.

III. — Les variations de concentration en phosphore dans le dépôt.

Toutes les métallographies de dépôts chimiques industriels présentent des stries interprétées par les auteurs comme des modifications dans la composition de la couche.

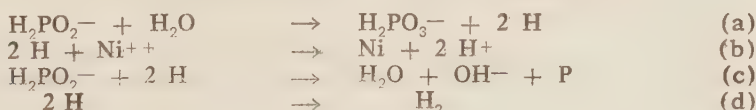
Or, nous avons établi que le phosphore se déposait essentiellement au début de la réduction dans un milieu que ne modifie aucune intervention extérieure.

Si nous examinons les micrographies publiées, nous voyons que toujours une couche sombre — riche en phosphore — recouvre le métal. Mais on renouvelle le bain en cours de dépôt si bien que l'on se retrouve périodiquement dans des conditions voisines de l'état initial : le bain vierge venant relayer le bain partiellement épuisé.

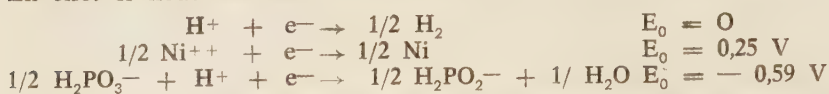
Nos observations sont en accord avec cet aspect.

D) Schéma proposé.

I. — Nous écrirons finalement pour interpréter les phénomènes :



Les objections essentielles semblent venir des potentiels d'électrode. En effet si nous écrivons :



Il semble que ce soit l'ion hydrogène qui puisse réagir sur le nickel et non l'inverse.

Mais ces potentiels n'ont de sens qu'en solution normale, ce qui n'est pas le cas de la réaction. Il faudrait donc en fait calculer les activités.

Dans le milieu réactionnel des microbulles d'hydrogène prennent naissance au contact des surfaces catalytiques. La pression à l'intérieur de ces bulles peut être suffisante pour provoquer le dépôt du métal.

La mesure du potentiel d'électrode Nickel chimique — solution durant la formation du dépôt et l'étude comparée des spectres d'absorption de l'acétate de nickel en solution aqueuse et du même sel dans le milieu redox doivent permettre de répondre de façon plus valable.

Nous avons écrit d'autre part que le phosphore est libéré suivant la réaction (c) et que ne se forme pas, à froid, Ni_3P comme l'indiquent certains auteurs. Nos expériences sur l'intervention du phosphore dans les échanges ioniques du nickel chimique ont établi ce fait, si l'on tient compte de la différence de comportement des dépôts amorphes et des dépôts recuits en présence de perchlorate d'Argent. Ceci est confirmé par l'action des solutions de soude et, du seul point de vue magnétique, par l'abaissement continu du point de Curie du dépôt en fonction de son enrichissement en phosphore.

II. — Etude qualitative du potentiel d'électrode du nickel chimique.

Utilisant un fil de platine enroulé autour d'un tube à essais, nous allons, au cours du dépôt qui se fera sur le verre et le métal, comparer le potentiel de cette électrode en évolution à celui de l'électrode au calomel plongeant dans le milieu réactionnel défini au chapitre I.

L'appareil utilisé est un Tacussel fonctionnant comme potentiomètre. Le montage est celui indiqué au chapitre IV à ceci près que le pont K_2SO_4 n'est pas nécessaire et que l'électrode de verre est remplacée par le fil de platine. Pendant la période d'induction le potentiel reste fixe — 50 mV environ par rapport à l'électrode au calomel.

Après la période d'induction habituelle, et précédant toute modification apparente du milieu — dégagement de bulles et dépôt — le potentiel électrode Pt/électrode calomel décroît lentement d'abord puis de plus en plus rapidement. Dépôt et bulles apparaissent, associées à une décroissance continue du potentiel. Au total, c'est une diminution moyenne de 700 millivolts environ qui accompagne le dépôt.

Au terme de l'apparition métallique, et alors que les bulles d'hydrogène continuent à se dégager, le potentiel Ni chimique/solution ne semble plus varier. Nous n'avons, après exposition du dépôt à l'air et nouvelle mesure, observé aucune trace du phénomène de passivation signalé par Colombier (33). Mais l'importance de la question exigera une étude systématique.

Qualitativement, nous pouvons conclure que la migration du palladium sur le platine préalablement à tout dépôt suffit à expliquer la diminution du potentiel. Peut-être à ce moment une complexation de

l'ion nickel se produit-elle pour permettre la réduction prévue et le composé intermédiaire évoqué par Semenow, se forme en phase homogène avec intervention de la paroi.

S'il en est ainsi une étude du spectre d'absorption du milieu sur le point de laisser apparaître le dépôt doit confirmer cette hypothèse.

III. — Spectre d'absorption du milieu.

a) *Principe* : nous référant à un témoin (solution 1) nous désirons examiner si la solution d'acétate de nickel est complexée dans l'hypophosphite de sodium, c'est-à-dire si les spectres d'absorption comparés des solutions avant et après mélange traduisent cette possibilité.

b) *Appareil* : le spectrophotomètre de Jobin et Yvon déjà cité permet des investigations dans un domaine fort étendu de longueur d'onde. A condition d'utiliser des cuves de quartz, une lampe à hydrogène et une lampe au tungstène, deux cellules photoélectriques : à l'antimoine et au césium, nous travaillons de 2.000 Å à 10.000 Å.

c) *Opérations* : nous comparons la transparence du témoin à celle des solutions suivantes à la concentration utilisée pour les dépôts, l'eau distillée remplaçant, volume pour volume, le composé absent.

20 cm³ acétate de sodium + 10 cm³ hypophosphite + 10 eau
Solution 1 témoin

20 cm³ acétate de sodium + 10 cm³ sel de nickel + 10 eau
Solution 2

Mélange prêt pour le dépôt + 10 gouttes PdCl₂
Solution 3

d) *Résultats* : Dans la solution que l'on vient d'obtenir, rien ne semble décelable dans le visible. A l'œil déjà aucune modification appréciable ne peut être relevée. Les mesures confirment pleinement cette

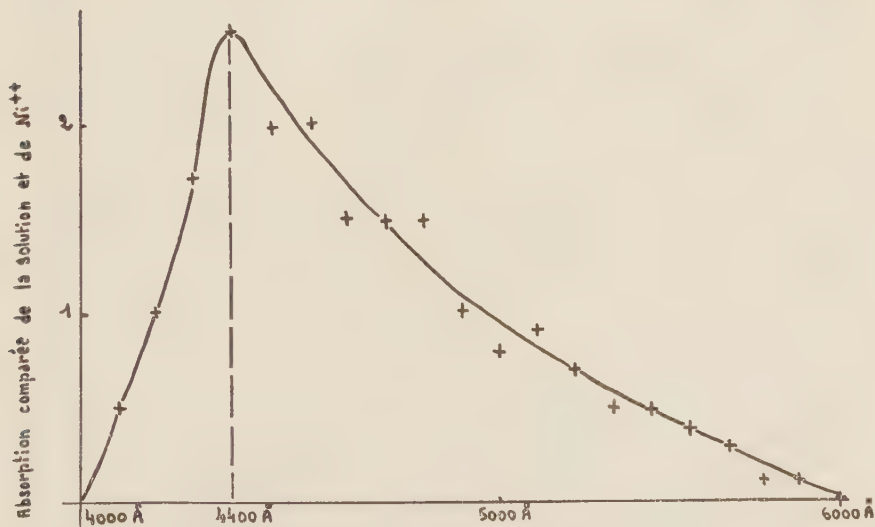


Figure 28 : Spectre d'absorption de la solution sous critique comparée à Ni⁺⁺

observation sur la solution fraîchement préparée.

Mais le potentiel d'électrode nous a révélé une remarquable constance de la tension durant la phase d'induction, aussi avons-nous, par addition d'une quantité insuffisante de catalyseur et chauffage, placé le système aussi près que possible mais en deçà de son état évolutif.

Une investigation au spectrophotomètre fait apparaître alors sans ambiguïté dans la solution (3) comparée à la solution (2) une bande d'absorption dont le maximum se situe aux environs de 4.400 Å.

Celle-ci semble traduire l'existence d'un complexe imparfait en équilibre avec les corps purs participant à la réaction. Ce phénomène viendrait également confirmer notre interprétation du processus réactionnel.

CONCLUSION

Le nickel chimique se dépose au cours d'une réduction catalytique amorcée, soit après une période d'induction en milieu homogène, soit immédiatement sur un catalyseur solide.

La tension interfaciale et la densité superficielle de catalyseur jouent un rôle essentiel pour provoquer l'apparition d'une couche douée de l'éclat métallique.

L'hydrogène est un intermédiaire certain de la réduction. Il évolue simultanément suivant trois processus : libération du nickel, formation de phosphore élémentaire aux dépens de l'anion hypophosphite, dégagement gazeux.

Les propriétés autocatalytiques du dépôt semblent s'estomper progressivement au fur et à mesure que la réaction se poursuit. Elles cessent toujours avant la complète disparition du réducteur.

La réactivité du phosphore dans le dépôt non recuit et les échanges ioniques provoqués par le nickel et le phosphore, complètent les renseignements donnés par la diffraction des rayons X et les micrographies, pour préciser qu'à froid ne doit pas exister de combinaison définie Nickel-Phosphore.

De même la haute teneur en phosphore (10 à 12 % P) entrave la cristallisation dans les dépôts non recuits. Des raies X diffuses, larges de plusieurs centimètres traduisent clairement cette demi-vitrification. L'analyse chimique, conduite parallèlement à l'étude magnétique, montre que le taux de phosphore dans le dépôt est la variable unique dont dépend σ'_1 aimantation du mélange recuit dans une induction extérieure de 6.420 gauss. La connaissance de cette grandeur détermine parfaitement σ_1 du mélange non recuit. De même que σ décroît linéairement en fonction de P %, ce taux de phosphore décroît presque linéairement en fonction de la température, les conditions d'obtention du dépôt étant maintenues fixes.

L'abaissement du point de Curie du dépôt non recuit en fonction de l'augmentation du taux de phosphore, est associé à la forme de la liaison nickel-phosphore. Bien que la nature de celle-ci nous soit inconnue elle est certainement différente de celle qui existe dans le phosphore. Les arguments chimiques tendent à confirmer cette hypothèse ainsi du reste que l'apparition de phosphures intermédiaires dans un alliage riche en phosphore insuffisamment recuit.

Le recuit à 500° C provoque dans la poudre et les lames des cristallisations bien caractérisées et la formation de phosphure de nickel Ni_3P , lorsque l'équilibre est atteint. Cet équilibre s'obtient plus vite à partir des mélanges nickel-phosphore à bas taux de phosphore. Les rayons X permettent de détecter, dans les mélanges riches en phosphore, des cristallisations intermédiaires caractérisées par l'apparition de phosphures Ni_5P_7 , Ni_7P . Dans des conditions identiques de recuit, l'évolution des mélanges est différente par suite de leur différence de composition.

L'examen des structures à des échelles différentes pose le problème de la définition des états quasi amorphes. Alors que la microscopie

optique et la diffraction des raies X laissent penser que le dépôt non recuit est amorphe, la microdiffraction électronique conduit sans ambiguïté à une structure cristalline au moins d'une partie des phases solides.

Dans le dépôt recuit la faible variation du paramètre cristallin du nickel suggère l'existence dans cette phase d'une sursaturation à faible teneur de phosphore, phénomène résultant d'une trempe consécutive au recuit.

La mesure des susceptibilités magnétiques semble beaucoup plus sensible à ces traces de phosphore dissous dans le nickel et il est possible d'imaginer que la saturation de la phase nickel après recuit limitée à 51 UEM soit en partie due à cette influence, ainsi du reste que la forme particulière de la courbe d'enregistrement thermo-magnétique.

L'analyse magnétique apparaît ainsi comme un moyen d'investigation des structures capable de lutter en finesse avec la diffraction des rayons X et le cas échéant de les dépasser.

L'analyse par activation souligne clairement le rôle du palladium dans la formation du dépôt sur verre.

Des méthodes aussi variées, associées à des observations simples ressortissant à la chimie minérale classique, convergent curieusement dans l'édification cohérente d'un modèle représentant le dépôt chimique de l'alliage nickel-phosphore.

BIBLIOGRAPHIE

- (1) C. PAAL and L. FRIEDERICI, *Ber.* 64-1766 (1931), 65-19 (1932).
- (2) FEIGL et FRÄNKEL, *Ber.* 65, 540 (1932).
- (3) A. WESLEY and J.-E. BURKE (*International Ni comp. of Canada Ltd Com.*). 416-764, nov. 30 (1943).
- (4) BRENNER and RIDDEL.
— *Natl. Bur. of Standards Techn. Dept.* 1087 Spp. (1947).
— *J. Research Nat. Bur Standards*, 39-385 (1947).
- (5) GORBUNOVA et NIKIFOROVA, *Zhur Fiz. Khim.*, 28-883 (1954).
- (6) GOLDENSTEIN, GUTZEIT, ROSTOKER, SCHOSSBERGER.
Structure of Chemically Deposited Nickel. *Journal of the Electrochemical Society*. Feb. 1957, 104-110è
- (7) ALTKEN. Electroplating and Metal Finiking (Déc. 1958).
- (8) BUKE. Scintillation counter.
- (9) SMITHELLS. Métaux Référence Book (*London Buttersworths Scientific Publications*).
- (10) MOREAU. Thèse. Faculté de Nancy (1959).
- (11) CHARLOT et BEZIER. Analyse quantitative minérale (Masson).
- (12) IRSID. Dosage de P dans les aciers (1954).
- (13) BOUGAULT, CATTELIN et CHABRIER. *Bull. Soc. Chimique*. 5-1706 (1938).
- (14) J. AUBRY. Thèse Faculté de Grenoble (1941).
- (15) SCHOLDER et HECKEL. *Zt. anorg. Allgem. Chem.* 198 - 329 (1931).
- (16) NOWOTNY et HENGLEIN. *Z. Phys. Chem. B.* 40 - 281 (1938).
- (17) SCHOLDER et HAKEN. *Berichte Deutsch Chem. Ges.* 64 - 2870 (1931).
- (18) KONSTANTINOW. *Z. Anorg. Chem.* 60 - 405 (1908).
- (19) KOENEMAN et A.-G. METCALFE. *Transactions*, vol. 212, n° 4. (August 1958).
- (20) M. HANSEN. Constitution of Binary Alloys (Mc. Graw. Hill Book Company I.N.C.).
- (21) W.-B. PEARSON. Lattice Spacings and Structures of métaux and alloys 781 (*Pergamon Press*) (1956)).
- (22) R. CHEVALLIER, J. BOLFA et S. MATHIEU. *Bull. Soc. Franç. Miner. Crist.* 78 - 307 - 46. 365 - 99 (1955).
- (23) R. CHEVALLIER et S. MATHIEU. *Ann. Phys. (II)*, 18-258 (1943).
- (24) R. CHEVALLIER et PIERRE. *Ann. Phys. (10)*, 18-383 (1932).
- (25) PASCAL - 10 - 73 (première édition).
- (26) WURZ. *C.R.*, 68 - 111 (1869).
- (27) MANCHOT et SCHMID. *Ber.* 64 - 2672 (1931).

- (28) HAISSINSKY. La chimie nucléaire et ses applications. Masson.
- (29) HAISSINSKY. Isotopes stables et radioactifs (Masson) (1955).
- (30) C.E.A. Liste Radioéléments artificiels.
- (31) SIEGBAHN. Beta and Gamma Ray - spectroscopy (*North Holland Publishing Company*).
- (32) CURRAN. Luminescence and the scintillation counter.
- (33) COLOMBIER. Thèse. Faculté de Nancy (1936).
- (34) WIELAND and WINKLER. *Ann. Chem.* 34 - 198 (1923).
- (35) FRANKE and MOENCH. *Ann. Chem.* 550 - I (1942).
- (36) GUTZEIT. U.S.P. 2697, 651 (1954).
- (37) BERNHARDT. *An. Chem.* 25 - 1798 (1954).
- (38) GOPALA RAO und BHASKARA RAO. *Z. An. Chem.* 250 - 333 (1956).
- (39) JONES and SWIFT. *An. Chem.* 25 - 1272 (1953).
- (40) RAO und GOWDA. *Z. An. Chem.* 146 - 167 (1955).
- (41) RAO und SOMIVEDAMMA. *Z. An. Chem.* 164 - 391 (1958).
- (42) SEMENOW. Some Problems of chemical Kinetics and Reactivity.
Vol. I (1958).
Vol. II (1959). (Pergamon Ed.).

DEUXIÈME THÈSE

Proposition donnée par la Faculté

Moments dipolaires en solution

Vu et approuvé.

Nancy, le 7 mars 1960.

Le Doyen de la Faculté :

E. URION.

Vu et permis d'imprimer,

Nancy, le 8 mars 1960.

Le Recteur de l'Académie,

Président du Conseil de l'Université :

G. MAYER.

